



Aspects physico-chimiques de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire

Jérémy Pourchez

► To cite this version:

Jérémy Pourchez. Aspects physico-chimiques de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006. Français. NNT : . tel-00122935

HAL Id: tel-00122935

<https://theses.hal.science/tel-00122935>

Submitted on 5 Jan 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre : 419 GP

THESE

Présentée par

Jérémie POURCHEZ

**Pour obtenir le grade de Docteur
de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne**

Dans la spécialité : Génie des Procédés

Aspects physico-chimiques de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire

Soutenue à Saint-Étienne le 22 Novembre 2006

Membres du jury

Président :	B. GUILHOT	Directeur de Recherche, ENS des Mines de Saint-Étienne
Rapporteurs :	A. NONAT	Directeur de Recherche, Université de Bourgogne
	H. VAN DAMME	Professeur, ESPCI
Examineurs :	D. BROUSSAUD	Conseiller Scientifique, ENS des Mines de Paris
	B. RUOT	Ingénieur de Recherche, CSTB
Directeurs de thèse :	P. GROSSEAU	Maître de Recherche, ENS des Mines de Saint-Étienne
	R. GUYONNET	Directeur de Recherche, ENS des Mines de Saint-Étienne

Spécialités doctorales :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
MECANIQUE ET INGENIERIE
GENIE DES PROCEDES
SCIENCES DE LA TERRE
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
MATHEMATIQUES APPLIQUEES
INFORMATIQUE
IMAGE, VISION, SIGNAL
GENIE INDUSTRIEL
MICROELECTRONIQUE

Responsables :

J. DRIVER - Directeur de recherche - Centre SMS
A. VAUTRIN - Professeur - Centre SMS
G. THOMAS - Professeur - Centre SPIN
B. GUY - Maître de recherche
J. BOURGOIS - Professeur - Centre SITE
E. TOUBOUL - Ingénieur
O. BOISSIER - Professeur - Centre G2I
JC. PINOLI - Professeur - Centre CIS
P. BURLAT - Professeur - Centre G2I
Ph. COLLOT - Professeur - Centre CMP

Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	MR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Sciences de l'inform. et com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences et Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences et Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 2	Sciences et Génie de l'Environnement	SITE
DELAFOSSSE	David	PR 2	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Informatique	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique et Ingénierie	CIS
DRIVER	Julian	DR	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences et Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences et Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GÆURIOT	Dominique	MR	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
GÆURIOT	Patrice	DR	Sciences et Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
JOYE	Marc	Ing. (Gemplus)	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	CR	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences et Génie de l'Environnement	SITE
LE COZE	Jean	PR 1	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences et Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	MA	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences de la Terre	SITE
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
TRAN MINH	Cahn	MR	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	Françoise	CR	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique et Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	CR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 1	Professeur 1ère catégorie	SMS
PR 2	Professeur 2ème catégorie	SPIN
MA(MDC)	Maître assistant	SITE
DR 1	Directeur de recherche	G2I
Ing.	Ingénieur	CMP
MR(DR2)	Maître de recherche	CIS
CR	Chargé de recherche	
EC	Enseignant-chercheur	
ICM	Ingénieur en chef des mines	

Centres :

Sciences des Matériaux et des Structures
Sciences des Processus Industriels et Naturels
Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
Génie Industriel et Informatique
Centre de Microélectronique de Provence
Centre Ingénierie et Santé



N° d'ordre : 419 GP

THESE

Présentée par

Jérémie POURCHEZ

**Pour obtenir le grade de Docteur
de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne**

Dans la spécialité : Génie des Procédés

Aspects physico-chimiques de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire

Soutenue à Saint-Étienne le 22 Novembre 2006

Membres du jury

Président :	B. GUILHOT	Directeur de Recherche, ENS des Mines de Saint-Étienne
Rapporteurs :	A. NONAT	Directeur de Recherche, Université de Bourgogne
	H. VAN DAMME	Professeur, ESPCI
Examineurs :	D. BROUSSAUD	Conseiller Scientifique, ENS des Mines de Paris
	B. RUOT	Ingénieur de Recherche, CSTB
Directeurs de thèse :	P. GROSSEAU	Maître de Recherche, ENS des Mines de Saint-Étienne
	R. GUYONNET	Directeur de Recherche, ENS des Mines de Saint-Étienne

Remerciements

J'adresse tous mes remerciements à Messieurs Philippe GROSSEAU et René GUYONNET, pour le soutien qu'ils m'ont apporté et leur accueil au sein de l'équipe **P**oudres et **M**atériaux **M**ulti-**C**omposants (PMMC) du centre **S**ciences des **P**rocessus **I**ndustriels et **N**aturels (SPIN) de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.

Je remercie Messieurs André NONAT, Directeur de Recherche à l'Université de Bourgogne, et Henri VAN DAMME, Professeur à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (ESPCI), d'avoir accepté de rapporter et de juger ce travail.

J'exprime également mes remerciements à Messieurs Bernard GUILHOT, Directeur de Recherche à l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, et Daniel BROUSSAUD, conseiller scientifique de la société Weber et Broutin et de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et leur présence dans mon jury de thèse.

Mes sincères remerciements à Messieurs Franck VALLÉE et Bertrand RUOT ainsi qu'à Madame Nadège BLANCHARD, du **C**entre **S**cientifique et **T**echnique du **B**âtiment (CSTB), pour leurs conseils avisés et leur animation efficace du **C**onsortium pour l'**É**tude et la **R**echerche sur les **M**ortiers (CEReM).

Je tiens particulièrement à remercier Messieurs Arnaud PESCHARD, Lionel CAMPAYO et Alexandre GOVIN, ingénieurs de recherche successifs dans l'équipe PMMC, qui par leur disponibilité quotidienne et leur écoute attentive, ont su me faire profiter de leur expérience et de leur savoir-faire respectifs.

J'adresse toute ma reconnaissance à l'ensemble des partenaires industriels et académiques du réseau CEReM pour leur étroite et fructueuse collaboration dans le développement de ce projet de recherche sur les interactions organo-minérales.

J'ai une pensée particulière pour l'ensemble du personnel du centre SPIN, chercheurs, doctorants, techniciens, stagiaires et agents administratifs pour leur bonne humeur et leur soutien notamment lors des "pauses café - brainstorming" aussi ludiques qu'efficaces.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude aux personnes avec qui j'ai eu le plaisir de collaborer au cours de ces quatre années de recherche et en particulier :

- ▷ Émilie ROUËCHE-POURCHEZ (ENSM-SE), Éric MAIRE (INSA de Lyon), Élodie BOLLER (ESRF) et Estelle PARRA-DENIS (Université de Saint-Étienne) pour leur précieuse contribution dans la réalisation des expériences de microtomographie X ainsi que leur expertise en matière de traitement d'images,
- ▷ Tania GOTO (ESPCI) pour son aide concernant les études rhéologiques et les analyses de Carbone Organique Total,
- ▷ Claude CARLOT et le département Enveloppe et Revêtements du CSTB de Marne la Vallée pour leur coup de main sur la caractérisation des transferts hydriques,
- ▷ Françoise VALDIVIESO (ENSM-SE) pour le temps qu'elle a su me consacrer à propos de la modélisation cinétique de la décomposition thermique de l'ettringite,
- ▷ Norbert LAROCHE (LBTO - Faculté de médecine) pour sa disponibilité concernant les observations microscopiques permettant de visualiser le marquage fluorescent des éthers de cellulose,
- ▷ Daniel QUENARD (CSTB de Grenoble) pour ses conseils avisés sur les transferts hydriques dans les mortiers,
- ▷ Hélène BURGER et Laurent GUILLOT (CTG - Italcementi) pour l'attention portée aux résultats d'adsorption de polymères sur les phases cimentaires et les analyses de Demande Chimique en Oxygène,
- ▷ Ingo MUELLER (Hercules), Claus-Jochen HAECKER (SE-Tylose) et Roger ZUR-BRIGGEN (Elotex) pour les nombreux échanges sur les interactions entre le ciment et les éthers de cellulose.

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Partie 1 : PROBLÉMATIQUE ET SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I Description du système d'étude	7
I.A L'HYDRATATION DES PHASES CIMENTAIRES	7
I.A.1 <i>Le ciment et ses produits d'hydratation</i>	7
I.A.2 <i>Les différentes théories de l'hydratation</i>	9
I.A.3 <i>Mécanisme d'hydratation du C_3S</i>	13
I.A.4 <i>Mécanisme d'hydratation du C_3A</i>	15
I.A.5 <i>Bilan simplifié de l'hydratation du ciment au "jeune âge"</i>	16
I.B RÉACTIVITÉ ET FACTEURS CINÉTIQUES	17
I.B.1 <i>Impact de la concentration initiale en $Ca(OH)_2$</i>	17
I.B.2 <i>Notion de sursaturation maximale</i>	21
I.B.3 <i>Influence de la granulométrie</i>	24
I.B.4 <i>Interactions entre C_3S, C_3A, gypse et CH</i>	25
I.C LES ÉTHERS DE CELLULOSE	26
I.C.1 <i>Chimie des éthers de cellulose</i>	26
I.C.2 <i>Éthers de cellulose et formulation des liants hydrauliques</i>	30
I.D INTERACTION POLYSACCHARIDES - MATRICE CIMENTAIRE	32
I.D.1 <i>Les polysaccharides</i>	32
I.D.2 <i>Action spécifique de chaque polysaccharide</i>	32
I.E MÉCANISMES DE RETARD ENVISAGEABLES	35
I.E.1 <i>Mécanismes proposés dans la bibliographie</i>	35
I.E.2 <i>Le responsable du retard : le polymère originel ou dégradé ?</i>	37
I.E.3 <i>L'origine du retard : action sur la dissolution ou la germination-croissance ?</i>	38

II	Méthodologie expérimentale	39
II.A	SUIVI DE L'HYDRATATION DU CIMENT EN MILIEU DILUÉ	39
II.A.1	Préparation des mélanges de poudres	39
II.A.2	Conductimétrie	39
II.A.3	Chromatographie ionique	41
II.B	SUIVI DE L'HYDRATATION EN MILIEU CONCENTRÉ	42
II.B.1	Préparation des pâtes de ciment	42
II.B.2	Analyse thermogravimétrique	42
II.B.3	Microcalorimétrie isotherme	43
II.B.4	Diffraction des rayons X	44
II.C	TECHNIQUES D'ANALYSE STRUCTURALE DES ADJUVANTS	45
II.C.1	Spectrométrie infra-rouge à transformée de fourier (IRTF)	45
II.C.2	Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	46
II.C.3	Chromatographie en phase gazeuse (Py-CPG-SM)	47
II.D	MESURE D'ADSORPTION DES ÉTHERS DE CELLULOSE	49
II.E	OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES	50
II.E.1	Microscopie à force atomique	50
II.E.2	Observation des molécules avec un marqueur fluorescent	50
II.F	ESSAIS SUR LES MORTIERS	51
II.F.1	Formulation d'un mortier modèle	51
II.F.2	Rétention d'eau	51
II.F.3	Absorption d'eau par capillarité	53
II.F.4	Perméabilité à l'eau liquide et à la vapeur d'eau	53
II.F.5	Méthodes de rhéologie	54
Partie 2 :	MÉCANISME DE RETARD D'HYDRATATION	55
III	Influence des paramètres moléculaires sur la cinétique d'hydratation	57
III.A	INFLUENCE DES PARAMÈTRES STRUCTURAUX DES HEC	58
III.A.1	Données cinétiques	58
III.A.2	Influence de la masse moléculaire sur le retard de précipitation de la portlandite	61
III.A.3	Influence de % EOOH sur le retard de précipitation de la portlandite	63
III.B	INFLUENCE DES PARAMÈTRES STRUCTURAUX DES MHEC-MHPC	65
III.B.1	Données cinétiques	65
III.B.2	Influence de la masse moléculaire sur le retard de précipitation de la portlandite	67
III.B.3	Influence de % POOH sur le retard de précipitation de la portlandite	68
III.B.4	Influence de % OCH ₃ sur le retard de précipitation de la portlandite	70
III.B.5	Conclusions et discussion	71

IV	Influence de la dégradation des adjuvants sur l'hydratation	75
IV.A	PHÉNOMÈNE DE COMPLEXATION	76
IV.A.1	Pourquoi s'intéresser à la complexation ?	76
IV.A.2	Complexation des ions calcium par des polysaccharides	76
IV.A.3	Stabilité alcaline des polysaccharides	78
IV.B	IDENTIFICATION DES PRODUITS DE DÉGRADATION	79
IV.B.1	Protocole expérimental	79
IV.B.2	Identification des produits de dégradation	80
IV.B.3	Quantification de la dégradation pour les HEC	81
IV.B.4	Quantification de la dégradation pour les MHPC	82
IV.C	MÉCANISME DE DÉGRADATION ENVISAGEABLE	83
IV.D	CAPACITÉS RETARDATRICES DES PRODUITS DE DÉGRADATION	85
IV.D.1	Retard induit par chaque produit de dégradation	85
IV.D.2	Retard des solutions synthétiques des HEC dégradés	86
IV.E	CONCLUSIONS ET DISCUSSION	87
V	Impact des éthers de cellulose sur l'hydratation des phases cimentaires	89
V.A	PARAMÈTRE EXPÉRIMENTAL CLEF	90
V.B	LES PHÉNOMÈNES DE DISSOLUTION	92
V.B.1	La dissolution des éthers de cellulose	92
V.B.2	La dissolution du C_3S est-elle bloquée ?	93
V.B.3	Cinétique de dissolution des phases cimentaires	96
V.C	LA PRÉCIPITATION DES HYDROALUMINATES DE CALCIUM	99
V.D	LA PRÉCIPITATION DE L'ETTRINGITE	105
V.E	LA PRÉCIPITATION DU C-S-H	112
V.E.1	Comment l'adjuvant agit sur la précipitation du C-S-H ?	112
V.E.2	Impact des adjuvants sur la germination du C-S-H	114
V.E.3	Impact des adjuvants sur la croissance du C-S-H	116
V.E.4	Lien entre adsorption sur C-S-H et structure moléculaire	120
V.F	L'HYDRATATION DU CIMENT	126
V.F.1	Hydratation en suspension diluée	126
V.F.2	Hydratation en pâte de ciment	132
V.F.3	Consommation des éthers de cellulose lors de l'hydratation	136
V.G	PROPOSITION D'UN SCÉNARIO D'INTERACTION	138
V.H	APPORTS DE CETTE ÉTUDE ET PERSPECTIVES	139

Partie 3 : RECHERCHES EXPLORATOIRES 143

VI	Impact des éthers de cellulose sur les propriétés des matériaux cimentaires	145
VI.A	PROBLÉMATIQUE ET CONTEXTE	145
VI.B	MESURE DE LA RÉTENTION D'EAU	147
VI.C	MODIFICATION RHÉOLOGIQUE DES MORTIERS	148
VI.C.1	<i>Rhéologie et impact sur la rétention d'eau</i>	148
VI.C.2	<i>Phénomène de ségrégation et de ressuage</i>	152
VI.D	IMPACT DES FILMS D'ÉTHÉR DE CELLULOSE	154
VI.D.1	<i>Quantification de l'eau "liée"</i>	155
VI.D.2	<i>Réseau polymère dans la matrice minérale</i>	157
VI.E	TRANSFERTS HYDRIQUES À L'ÉTAT DURCI	160
VI.E.1	<i>Absorption d'eau par capillarité</i>	160
VI.E.2	<i>Perméabilité à l'eau liquide et à la vapeur d'eau</i>	162
VI.F	MODIFICATION DE L'ORGANISATION DU RÉSEAU POREUX	163
VI.F.1	<i>Impact du réseau poreux sur les transferts hydriques</i>	163
VI.F.2	<i>Caractéristiques du réseau poreux à l'état durci</i>	164
VI.F.3	<i>Apport de la microtomographie X pour la caractérisation du réseau poreux</i>	168
VI.F.4	<i>Relation entre microstructure et transferts hydriques</i>	171
VI.G	CONCLUSIONS ET DISCUSSION	172

CONCLUSION GÉNÉRALE 175

Partie 4 : ANNEXES 179

A	Techniques et méthodes	183
I	L'HYDRATATION EN MILIEU DILUÉ	183
I.1	<i>Les mesures conductimétriques</i>	183
I.2	<i>Conditions d'analyse en chromatographie ionique</i>	184
II	TECHNIQUES D'ANALYSE STRUCTURALE DES ADJUVANTS	185
II.1	<i>Granulométrie laser</i>	185
II.2	<i>Techniques chromatographiques et spectrométriques</i>	185
III	MESURE D'ADSORPTION DES ÉTHERS DE CELLULOSE SUR DES PHASES CIMENTAIRES . . .	187
IV	OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES	188
IV.1	<i>Microscopie à force atomique</i>	188
IV.2	<i>Observation d'éther de cellulose avec un marqueur fluorescent</i>	189
V	SYNTHÈSE DE C-S-H PAR RÉACTION POZZOLANIQUE	190
VI	MESURE DE TENSION SUPERFICIELLE	190
VII	QUANTIFICATION DE L'EAU "LIÉE" DANS LES HYDROGELS PAR CRYO-DSC	191

B	Étude préliminaire de caractérisation	193
I	CARACTÉRISATION DU CIMENT	193
II	CARACTÉRISATION DES ÉTHERS DE CELLULOSE	194
II.1	<i>Quantification des degrés de substitution</i>	194
II.2	<i>Évaluation de la masse moléculaire</i>	198
C	Récapitulatif des résultats cinétiques d'hydratation	201
D	Résultats complémentaires sur les mécanisme de retard d'hydratation	205
I	ADSORPTION DES ÉTHERS DE CELLULOSE	205
II	HYDRATATION DU C ₃ S AVEC [Ca(OH) ₂] ÉGALE À 10, 15 ET 20 mM	208
III	HYDRATATION DU CIMENT AVEC AJOUT DIFFÉRÉ D'ÉTHER DE CELLULOSE	210
IV	OBSERVATION PAR MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE	211
V	IMPACT DES ÉTHERS DE CELLULOSE SUR L'HYDRATATION EN PÂTE DE CIMENT	212
V.1	<i>Suivi de l'hydratation par calorimétrie isotherme</i>	212
V.2	<i>Suivi de l'hydratation par diffractométrie des rayons X</i>	213
V.3	<i>Suivi de l'hydratation par spectrométrie infra-rouge</i>	214
E	Étude de la microstructure par tomographie X et analyse d'images	217
I	TRAITEMENT D'IMAGES 2D POUR LA DÉTERMINATION DES MACROPORES	217
II	PRINCIPE DE LA MICRO-TOMOGRAPHIE X PAR RAYONNEMENT SYNCHROTRON	219
III	TRAITEMENT D'IMAGES 3D SUR LES MATÉRIAUX CIMENTAIRES À L'ÉTAT FRAIS	220
F	Modélisation cinétique de la décomposition thermique de l'ettringite	227
I	DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'ETTRINGITE	227
II	DÉMARCHE DE LA MODÉLISATION : THÉORIE DU ΦE	230
III	VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE DES HYPOTHÈSES	231
III.1	<i>Décomposition thermique étudiée</i>	231
III.2	<i>Test de pseudo-stationnarité</i>	233
III.3	<i>Principe du calcul des courbes cinétiques</i>	234
III.4	<i>Test du ΦE</i>	235
IV	DÉTERMINATION DE LA FONCTION D'ESPACE E	236
IV.1	<i>Test du cas limite</i>	236
IV.2	<i>Description du modèle géométrique</i>	238
IV.3	<i>Validation du modèle géométrique</i>	239
V	LA RÉACTIVITÉ SURFACIQUE DE CROISSANCE	240
V.1	<i>Loi d'Arrhenius?</i>	240
V.2	<i>Variations de Φ avec la température</i>	241
VI	CONCLUSIONS	242

G	Vers de nouveaux outils cinétiques ?	245
I	INTRODUCTION	245
II	CALCUL DE L'AVANCEMENT DE C-S-H EN MILIEU DILUÉ	247
II.1	<i>Simplification des réactions d'hydratation d'un ciment</i>	247
II.2	<i>Calcul de l'avancement de C-S-H</i>	249
II.3	<i>Conclusions et discussion</i>	252
III	QUANTIFICATION PAR ANALYSE THERMIQUE	253
III.1	<i>Modélisation cinétique de la décomposition thermique de l'ettringite</i>	254
III.2	<i>Étude de la décomposition thermique du C-S-H</i>	255
III.3	<i>Quantification de C-S-H et TSA par analyse thermique</i>	259
III.4	<i>Validation partielle et limite de la méthode de quantification proposée</i>	261
H	Calcul détaillé des degrés d'avancement	263
I	CALCUL DU DEGRÉ D'AVANCEMENT POUR LE CIMENT	263
I.1	<i>Bilan sur les ions sulfate</i>	263
I.2	<i>Bilan sur les ions hydroxyde</i>	264
I.3	<i>Bilan sur les ions calcium</i>	264
I.4	<i>Calcul de l'avancement de C-S-H</i>	265
	LISTE DES FIGURES	267
	LISTE DES TABLEAUX	273
	LISTE DES ÉQUATIONS	276
	BIBLIOGRAPHIE	277

Notations

Abréviations relatives aux adjuvants

MHEC	Méthyle Hydroxy Ethyle Cellulose
MHPC	Méthyle Hydroxy Propyle Cellulose
HEC	Hydroxy Ethyle Cellulose
EOOH	Groupelement hydroxyéthyle ($\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$)
POOH	Groupelement hydroxypropyle ($\text{OC}_3\text{H}_6\text{OH}$)
OCH₃	Groupelement méthoxyle (OCH_3)
\overline{M}_p	Masse moléculaire en poids
EC	Ether de Cellulose
EA	Ether d'Amidon
AN	Amidon Natif
D	Dextrine

Abréviations relatives aux phases cimentaires

C-S-H	Silicate de calcium hydraté
C/S	Rapport molaire CaO/SiO_2 du C-S-H
TSA	TriSulfoAluminate de calcium hydraté ou ettringite
CH	Portlandite
C₃S	Silicate tricalcique
C₃A	Aluminate tricalcique
C$\overline{\text{S}}$H₂	Gypse

Abréviations relatives aux conditions expérimentales

P/C	Rapport massique Polymère sur Ciment
E/C	Rapport massique Eau sur Ciment
E/P	Rapport massique Eau sur Polymère
L/S	Rapport massique Liquide sur Solide
P_{H_2O}	Pression partielle en vapeur d'eau
$[Ca(OH)_2]$	Concentration en hydroxyde de calcium de la solution

Abréviations spécifiques à la modélisation cinétique

α	Degré d'avancement de la réaction
$\frac{d\alpha}{dt}(t)$	Vitesse de la réaction
Φ	Fonction de réactivité surfacique de croissance
E	Fonction d'espace d'une réaction
n	Nombre de mole d'eau par mole d'ettringite

Panel d'éthers de cellulose le plus souvent utilisé

Adjuvant	\overline{M}_p en daltons	% POOH (MS)	% EOOH (MS)	% OCH ₃ (DS)
HEC H1	175 000	-	48,5 (2)	-
HEC N1	175 000	-	56 (2,5)	-
HEC N7	1 335 000	-	56 (2,5)	-
MHPC U2	955 000	10,65 (0,29)	-	27,5 (1,85)
MHPC P1	1 000 000	19 (0,56)	-	17,5 (1,85)

Les paramètres moléculaires des autres éthers de cellulose sont reportés dans les tableaux 26, 27, 28 et 29 en Annexe B de ce mémoire.

Introduction générale

Cette étude s'inscrit dans le contexte de la formulation des mortiers à base de ciment. À l'initiative du Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), un consortium réunissant les principaux acteurs de l'industrie des mortiers a été créé pour réaliser une synergie de compétences. Cette structure, baptisée CEReM¹, regroupe des cimentiers, des adjuvantières, des formulateurs de mortiers et des partenaires académiques. Son objectif est d'améliorer notre compréhension du mortier, un matériau multicomposant et complexe. Le travail présenté dans ce mémoire sur les interactions entre les éthers de cellulose et le ciment est l'un des axes de recherche financés par le CEReM.

Ces dernières décennies, la généralisation du recours aux adjuvants a permis un développement considérable des performances mécaniques et de mise en oeuvre des mortiers industriels. En 2005, sur les 3,4 millions de tonnes de mortier industriel fabriqué, la production française d'enduit s'est élevée à 2,15 millions de tonnes. Ainsi, un peu plus de 100 millions de mètres carrés de façade ont été enduites en France dont 64 % avec des mortiers industriels "performanciels" (incluant les enduits monocouches et les enduits d'assainissement), 19 % avec des mortiers industriels "de recette" (incluant les sous-enduits et les finitions de décoration), et enfin les 17 % restants représentent les enduits artisanaux "de recette" qui sont directement préparés sur chantier². L'utilisation des mortiers est donc aujourd'hui courante, que ce soit en travaux neufs ou en rénovation. Néanmoins, les recherches sur ce matériau demeurent essentiellement technologiques ou descriptives, et les mécanismes d'hydratation du ciment en présence de molécules organiques restent mal élucidés.

¹ CEReM : Consortium pour l'Étude et la Recherche sur les Mortiers (<http://cerem.cstb.fr>)

² source : SNMI (Syndicat National des Mortiers Industriels)

Pour obtenir un enduit présentant des propriétés mécaniques optimales, l'hydratation du ciment ne doit pas être perturbée par le transfert de l'eau contenue dans le mortier vers le mur sur lequel il est appliqué. Le recours aux éthers de cellulose s'est donc généralisé, afin d'améliorer la capacité de rétention d'eau des enduits. Mais des interactions entre les éthers de cellulose et le ciment sont susceptibles de modifier considérablement la cinétique d'hydratation du ciment. Cet effet secondaire s'avère à ce jour mal compris et mal maîtrisé.

Les mortiers industriels sont formulés à partir de mélanges de matières premières que sont le sable, le ciment, le calcaire (appelé filler), des adjuvants organiques et des additifs minéraux. Parmi les dizaines de composants entrant dans la formulation d'un mortier industriel, les éthers de cellulose représentent un poids économique considérable. Le *tableau 1* donne les ordres de grandeur du coût des principales matières premières. Pour un mortier modèle contenant un dosage en éther de cellulose de 0,27 % du mélange sec, ce polymère représente environ 35 % du coût total des matières premières.

Tableau 1 : Poids économique de l'éther de cellulose dans la formulation du mortier CEReM

Matières premières	Sable et filler	Ciment	Ether de cellulose
Coût (en euros par tonne)	10 à 15 €	≈ 85 €	≈ 7000 €
Formulation du mortier CEReM en % massique du mélange sec	70 %	30 %	0,27 %
Poids dans la formulation du mortier (% du coût total des matières premières)	≈ 20 %	≈ 45 %	≈ 35 %

Par de nombreux aspects (économiques comme techniques), le choix et le dosage de l'éther de cellulose est l'un des points clefs de la formulation d'un mortier. Il apparaît donc primordial de rationaliser et d'optimiser l'emploi des éthers de cellulose dans les matériaux à base de ciment. Ainsi, cette étude a été initiée afin d'obtenir des données physico-chimiques pertinentes, permettant d'apporter aux différents acteurs industriels un éclairage nouveau sur l'action des éthers de cellulose sur les propriétés d'usage d'un mortier. En particulier, la modification de la cinétique d'hydratation du ciment induite par l'éther de cellulose constitue la problématique principale de ce projet de recherche.

Ce mémoire se compose de quatre parties :

1. Une description de la problématique et une brève étude bibliographique faisant le point sur les connaissances actuelles sur l'hydratation du ciment et son adjuvantation.
2. Un travail portant sur la compréhension du mécanisme de retard d'hydratation induit par les éthers de cellulose.
3. Des recherches exploratoires traitant de l'impact des éthers de cellulose sur les propriétés des matériaux cimentaires frais et durcis.
4. Des annexes proposant des détails expérimentaux et des études complémentaires.

1^{ère} partie : PROBLÉMATIQUE ET SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

La synthèse bibliographique apporte des éléments fondamentaux sur l'hydratation du ciment (Chapitre I). Cette partie est nécessairement succincte et partielle. Il existe dans la littérature scientifique de nombreuses données sur cette thématique. Mais ces données sont parfois contradictoires et leurs interprétations soumises à controverses. L'objectif des informations rapportées dans ce chapitre est de présenter les différents travaux qui seront fréquemment utilisés et discutés lors de cette étude. Elles permettent également de donner au lecteur un aperçu des acquis et des interrogations qui subsistent sur les mécanismes d'interaction organo-minérale, notamment dans le cas des polysaccharides. Dans un second temps, la méthodologie et les techniques expérimentales utilisées sont décrites (Chapitre II).

2^{ème} partie : MÉCANISME DE RETARD D'HYDRATATION

La seconde partie du manuscrit propose de réunir des données physico-chimiques portant sur le mécanisme de retard d'hydratation induit par les éthers de cellulose :

- ▷ Une étude cinétique est d'abord menée pour révéler l'impact des paramètres moléculaires sur la cinétique d'hydratation du ciment (Chapitre III).
- ▷ La dégradation des molécules d'éthers de cellulose en milieu alcalin est ensuite étudiée pour en déterminer l'influence sur le retard d'hydratation (Chapitre IV).
- ▷ Enfin, l'impact des éthers de cellulose sur l'hydratation des phases cimentaires est examiné (Chapitre V).

3^{ème} partie : RECHERCHES EXPLORATOIRES

Parallèlement à la problématique majeure de cette étude, l'impact des éthers de cellulose sur les propriétés des matériaux cimentaires à l'état frais et durci est examiné (Chapitre VI). Cette thématique nécessite l'exploration d'un vaste champ d'investigation dont la caractérisation de la microstructure, des propriétés rhéologiques, des structures polymères dans la matrice minérale et des transferts hydriques. En particulier, cette étude propose d'évaluer les facteurs sur lesquels influent l'éther de cellulose pour engendrer un matériau cimentaire présentant des propriétés hydriques remarquables : une excellente rétention d'eau à l'état frais, une faible absorption d'eau par capillarité, une faible perméabilité à l'eau liquide et une forte perméabilité à la vapeur d'eau à l'état durci. Ce chapitre permet alors de mettre en évidence des paramètres clefs ainsi que les outils expérimentaux les plus adaptés pour l'étude et la compréhension de ces phénomènes. Finalement, la crédibilité de différents scénarii d'interaction est discutée.

4^{ème} partie : ANNEXES

Enfin, ce mémoire présente plusieurs niveaux de lecture. Par souci de concision, seuls les résultats principaux sont abordés dans le corps du rapport. Cependant, le lecteur trouvera dans cette quatrième partie certaines données expérimentales, de plus amples informations sur les protocoles développés, ainsi que des études complémentaires sortant quelque peu du cadre des interactions entre les éthers de cellulose et le ciment. Ainsi, les annexes proposent :

- ▷ des détails expérimentaux concernant les techniques expérimentales (Annexe A),
- ▷ l'étude préliminaire de caractérisation des éthers de cellulose utilisés (Annexe B),
- ▷ les données cinétiques d'hydratation pour l'ensemble des adjuvants (Annexe C),
- ▷ des résultats complémentaires sur le mécanisme de retard d'hydratation (Annexe D),
- ▷ une étude de la microstructure par tomographie X et analyse d'images (Annexe E),
- ▷ la modélisation cinétique de la décomposition thermique de l'ettringite en métaettringite (Annexe F),
- ▷ une réflexion sur la mise au point d'outils pour suivre la cinétique d'hydratation du ciment (Annexes G et H).

Première partie

PROBLÉMATIQUE ET SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Description du système d'étude

L'objectif de ce premier chapitre est de présenter les mécanismes fondamentaux régissant l'hydratation du ciment et les interactions organo-minérales. Sur ces problématiques, la littérature est si riche et parfois contradictoire, qu'il serait vain de vouloir en dresser une bibliographie exhaustive en quelques pages. Ainsi, nous nous référons à un nombre restreint de travaux, se rapportant directement aux phénomènes physico-chimiques auxquels nous nous sommes intéressés au cours de l'étude tels que le rôle de la sursaturation, ou les facteurs influençant les cinétiques de germination et de croissance des C-S-H.

I.A L'hydratation des phases cimentaires

I.A.1 *Le ciment et ses produits d'hydratation*

Le ciment est un liant hydraulique défini selon la norme NF P 15-301, comme une fine mouture inorganique qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit. Le ciment Portland est constitué d'un mélange de clinker, de gypse (source de sulfate pour éviter la "fausse prise" [Taylor, 1997]) et d'ajouts minéraux. Le ciment est majoritairement composé de quatre phases anhydres (tableau 2) :

- ▷ l'alite ou silicate tricalcique (notée C_3S),
- ▷ la bélite ou silicate bicalcique (notée C_2S),
- ▷ l'aluminate tricalcique (notée C_3A),
- ▷ la brownmillérite (phase aluminoferritique notée C_4AF).

Tableau 2 : Composition chimique en oxydes d'un ciment ordinaire et notation cimentaire

Oxydes	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaSO ₄	H ₂ O	SO ₃
Composition	50-70 %	5-10 %	15-30 %	5-10 %	0-5 %	0-2 %	0-5 %
Notation cimentaire	C	A	S	F	\overline{CS}	H	\overline{S}

Les phases anhydres du ciment vont réagir avec l'eau, à des vitesses différentes, pour former plusieurs hydrates. Fait assez rare en chimie minérale, ces hydrates sont moins solubles que les sels anhydres. Les phases hydratées susceptibles de précipiter sont récapitulées dans le *tableau 3*. Parmi ces hydrates, la structure et la stoechiométrie de l'hydrosilicate de calcium (C-S-H) est assez singulière [Nonat, 2004]. Le C-S-H est formé de nanoparticules cristallines ($60 \times 30 \times 5$ nm) présentant un ordre à courte distance [Garrault, 1998]. Sa composition variable est définie par les rapports CaO/SiO_2 (noté C/s) et H_2O/SiO_2 (noté H/s). Trois stoechiométries différentes du rapport molaire C/s sont identifiées en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium de la solution (*figure 1* et *figure 2*) [Lecocq, 1993].

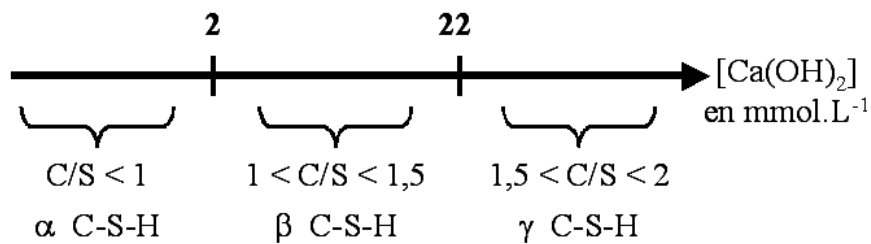


Figure 1 : Les différentes stoechiométries du C-S-H [Lecocq, 1993]

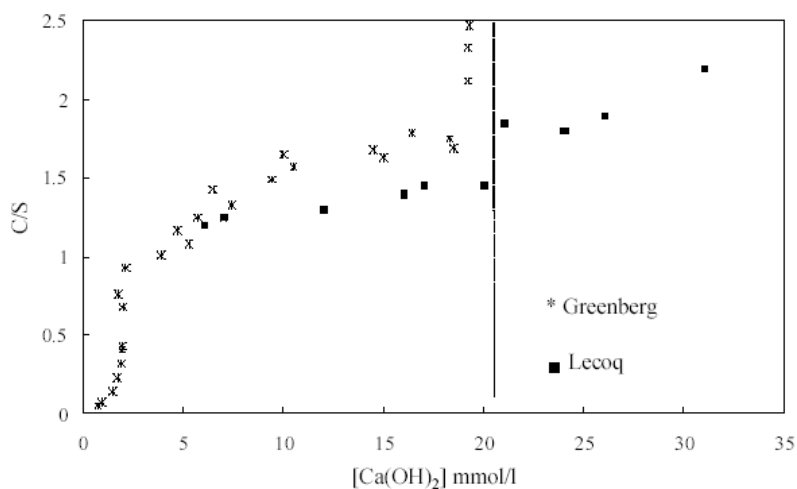


Figure 2 : Rapport CaO/SiO_2 du C-S-H en fonction de $[Ca(OH)_2]$ [Lecocq, 1993]

Tableau 3 : Principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment

Notation cimentaire	Formule chimique	Dénomination
CH	Ca(OH)_2	Portlandite
C-S-H	$(\text{CaO})_{C/S}-(\text{SiO}_2)-(\text{H}_2\text{O})_{H/S}$	Silicate de calcium hydraté
$\text{C}_3\text{A}(\overline{\text{C}}\text{S})_3\text{H}_{32}$	$[\text{Ca}_3\text{Al(OH)}_6]_2, 3\text{SO}_4, 26\text{H}_2\text{O}$	Trisulfoaluminate de calcium hydraté ou ettringite (structure de type AFt)
$\text{C}_3\text{A}\overline{\text{C}}\text{SH}_{12}$	$[\text{Ca}_2\text{Al(OH)}_6]_2, \text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	Monosulfoaluminate de calcium hydraté (structure de type AFm)
C_2AH_8	$(\text{CaO})_2-\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{H}_2\text{O})_8$	Aluminate dicalcique hydraté
C_3AH_6	$(\text{CaO})_3-\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{H}_2\text{O})_6$	Hydrogrenat
C_4AH_{13}	$(\text{CaO})_4-\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{H}_2\text{O})_{13}$	Aluminate tétracalcique hydraté

I.A.2 Les différentes théories de l'hydratation

Ce paragraphe s'attache à dégager les deux grandes écoles de pensée sur lesquelles reposent les différentes théories de l'hydratation. Cette présentation critique et volontairement partielle des différentes conceptions de l'hydratation est l'occasion de décrire succinctement les phénomènes physico-chimiques caractéristiques de l'hydratation des liants hydrauliques.

I.A.2.a La théorie de Le Châtelier

Lavoisier fut le premier à décrire la prise des liants hydrauliques comme un processus de cristallisation [Lavoisier, 1768]. Plus tard, Le Châtelier reprit à son compte et développa cette conception. Le Châtelier estime improbable un mécanisme d'hydratation que l'on définirait aujourd'hui comme "topochimique". Il propose que la sursaturation soit induite par les vitesses relatives de deux phénomènes contraires (la dissolution et la précipitation), et considère la sursaturation de la solution à partir de laquelle se produit la précipitation comme le moteur et la caractéristique fondamentale de l'hydratation : *"En précisant les réactions chimiques auxquelles donne lieu l'hydratation des liants hydrauliques, en rattachant leur cristallisation aux phénomènes de sursaturation et leur durcissement à la cristallisation, on a considérablement fait progresser nos connaissances pratiques sur les dits liants"* [Le Châtelier, 1919].

Tributaire des moyens expérimentaux de son époque, Le Châtelier ignorait l'existence de la "période dormante" pendant laquelle la sursaturation se stabilise et le système paraît ne plus évoluer. Cette période initiale d'hydratation de faible activité est caractérisée par une période d'induction. Les différentes théories, développées après Le Châtelier, se sont attachées à fournir une explication à cette période d'induction apparaissant comme une caractéristique essentielle et spécifique de l'hydratation des liants hydrauliques. Ainsi, de nombreux auteurs ont été amenés à modifier la théorie originale de Le Châtelier pour rendre compte de cette particularité.

I.A.2.b Période "dormante" et théorie de la cristallisation

Dans le cadre de la théorie de la cristallisation, la précipitation des hydrates a lieu à partir de solutions sursaturées. Pour interpréter la "période dormante", la notion de "retards de cristallisation" est introduite. Ces retards sont facilement observables lors de la précipitation de sels peu solubles à partir de solutions sursaturées seules (ne comportant aucun renouvellement des ions en solution par la dissolution d'une phase solide). Les travaux sur la germination du C-S-H [Garrault, 1998], détaillés dans la suite de ce mémoire, montre que la germination homogène du C-S-H intervient après un temps d'induction de durée inversement proportionnel au degré de sursaturation atteint à partir d'une solution de chaux et de silice (dépourvue de solide) (*figure 3*).

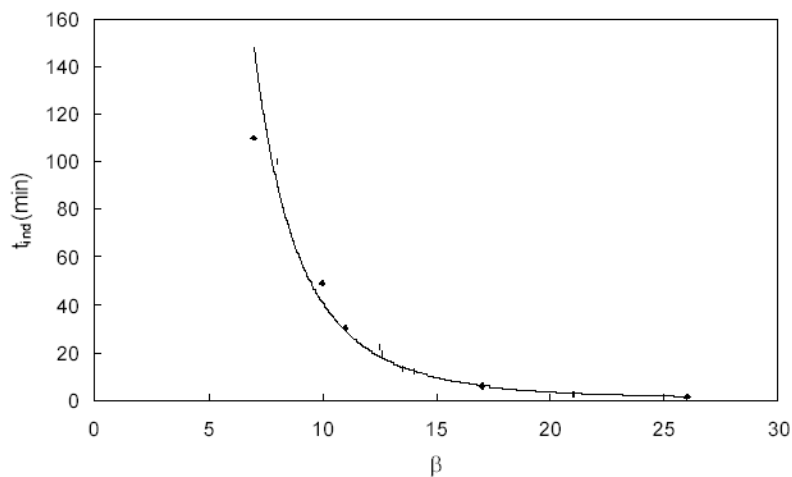


Figure 3 : Induction de précipitation de C-S-H en fonction de la sursaturation notée β [Garrault, 1998]

Dans ce cas particulier, les mécanismes mis en jeu ont entièrement lieu en solution. La germination est homogène et les germes croissent à partir des ions de la solution. Ainsi, la durée de la période d'induction de germination homogène, en tant que fonction décroissante du degré de sursaturation de la solution, met en évidence que la sursaturation peut être à la fois la cause et le moteur de la précipitation. Sur ce point précis, cette conception rejoint la théorie de l'hydratation proposée par Le Châtelier.

I.A.2.c Période "dormante" et germination hétérogène

Le caractère hétérogène de la germination de C-S-H est mis en évidence lors de l'hydratation du C_3S [Garrault, 1998]. Mais la surface de solide anhydre n'intervient pas dans le principe originel de la théorie de la cristallisation. Toutefois, un mécanisme de germination hétérogène peut tout de même être introduit. Dans ce cas, des germes d'hydrate apparaissent brutalement, par un mécanisme de germination hétérogène, sur des sites énergétiquement favorables à la surface du solide anhydre. Néanmoins, la quantité de germes est insuffisante pour déclencher immédiatement une précipitation significative.

La "période dormante" représente alors une phase de croissance de ces germes à partir des ions en solution. Mais cette croissance est extrêmement réduite compte-tenu de la faible surface extérieure des germes. Comme la théorie de la cristallisation originelle, cette conception maintient le rôle moteur de la sursaturation pendant la "période dormante". Néanmoins, elle accorde une place nouvelle et majeure à la surface de solide anhydre initiale. Le terme "période dormante", entretenant l'idée d'une phase de gestation où rien ne se passe, induit en erreur sur la véritable nature du phénomène pilotant cette période de l'hydratation. Il serait plus exact et rigoureux d'employer la dénomination de période d'induction, ou mieux encore de période athermique.

I.A.2.d Période "dormante" et réaction topochimique

Cette conception se démarque de la théorie défendue par Le Châtelier, car elle considère que le sel hydraté ne précipite pas à partir de la solution. L'eau qui se "dissout" dans le réseau cristallin de l'anhydre provoque une précipitation de germes dont la croissance est alimentée par la diffusion à l'état solide des molécules d'eau au travers de l'interface ainsi créée.

Dans son principe, le processus d'hydratation est ici très proche des réactions hétérogènes solide-gaz, comme l'oxydation des métaux pulvérulents. L'un des premiers à soutenir cette hypothèse de mécanisme fut Michaëlis [Michaëlis, 1909]. Il considérait qu'au contact de l'eau, la dissolution du clinker formait un squelette pauvre de chaux après libération d'ions calcium en solution. Le gel d'hydrate apparaît alors par gonflement de ce squelette sous l'action de la solution de chaux. La période d'induction correspond ainsi au recouvrement des grains anhydres d'une espèce hydratée intermédiaire, souvent mal cristallisée, de composition mal définie et variable, peu stable et qui formerait dans certains cas un gel. La sursaturation de la solution ne joue pas un rôle moteur dans cette conception de l'hydratation.

I.A.2.e Synthèse sur les différentes théories d'hydratation

Il a longtemps été difficile de trancher entre les deux grandes catégories de mécanisme d'hydratation :

1. le mécanisme d'hydratation désigné généralement par le qualificatif "topochimique", fondé sur la fixation directe des molécules d'eau à la manière d'une réaction solide-gaz,
2. le mécanisme d'hydratation défendu par Le Châtelier, reposant sur la dissolution des phases anhydres, la formation d'une solution sursaturée qui entraîne la précipitation des hydrates.

Grâce aux progrès réalisés ces dernières décennies sur la compréhension du mécanisme d'hydratation du C_3S , des preuves expérimentales semblent valider l'idée maîtresse de Le Châtelier selon laquelle la sursaturation de la solution est le moteur de l'hydratation [Ménétrier, 1977]. Le processus d'hydratation du ciment, connu aujourd'hui sous l'appellation "principe de Le Châtelier", peut être schématisé par trois étapes successives :

- ▷ la dissolution congruente des différentes phases anhydres du ciment,
- ▷ la formation de solutions sursaturées,
- ▷ les réactions de formation des différents hydrates qui sont alors en compétition.

I.A.3 Mécanisme d'hydratation du C_3S

L'hydratation de la phase pure de silicate tricalcique est traitée dans ce paragraphe. Cet exemple permet d'illustrer simplement les mécanismes physico-chimiques de dissolution-diffusion-précipitation mis en jeu. Minard ayant montré que l'hydratation du C_3S est inchangée en présence de C_3A et de gypse, par analogie l'hydratation des phases silicates dans un ciment Portland est extrapolable [Minard, 2003].

I.A.3.a Dissolution congruente de C_3S

Le C_3S se dissout de manière congruente selon le principe décrit par Barret (*équation 1*). Ce mécanisme de dissolution considère une étape d'hydroxylation superficielle et une absence des ions O^{2-} et SiO_4^{4-} en solution [Barret et al., 1979; 1983; 1986]. Cette dissolution entraîne une élévation de la concentration des espèces ioniques en solution. Celle-ci peut être représentée sur un diagramme chaux-silice (*figure 4*). Ce diagramme permet de décrire les variations de composition en hydroxyde de calcium et en silice de la phase liquide. Il est tracé en reportant sur un même graphique, à chaque instant durant l'hydratation, les valeurs de $[Ca(OH)_2]$ et des concentrations en $Ca(OH)_2$ et en SiO_2 totale.



Equation 1 : Réaction de dissolution du C_3S

I.A.3.b Diffusion ionique puis précipitation de C-S-H et CH

Les espèces ioniques issues de la dissolution diffusent. Une solution riche en ions silicate, calcium et hydroxyde devient saturée puis sursaturée par rapport aux différents hydrates. En particulier, le système atteint rapidement la sursaturation maximale par rapport au C-S-H. A partir de cet instant, ont lieu simultanément la dissolution du C_3S , ainsi que la précipitation du C-S-H par un processus de germination-croissance. Dès que le système atteint la sursaturation par rapport à la portlandite, celui-ci va alors précipiter à son tour. Ces étapes de précipitation sont décrites par l'*équation 2*.



Equation 2 : Réactions de formation de l'hydrosilicate de calcium et de la portlandite

I.A.3.c Auto-régulation de l'hydratation de C_3S

Dès la germination primaire des C-S-H terminée, et quelles que soient les vitesses auxquelles se déroulent les réactions d'hydratation, les concentrations ioniques en solution suivent une courbe appelée "chemin cinétique" [Barret et al., 1988]. Ce chemin cinétique est situé entre deux limites thermodynamiques : la courbe de solubilité de C-S-H et celle de C_3S (*figure 4*). Le fait que le système tende toujours vers ce chemin cinétique est le résultat d'une auto-régulation de la vitesse d'hydratation.

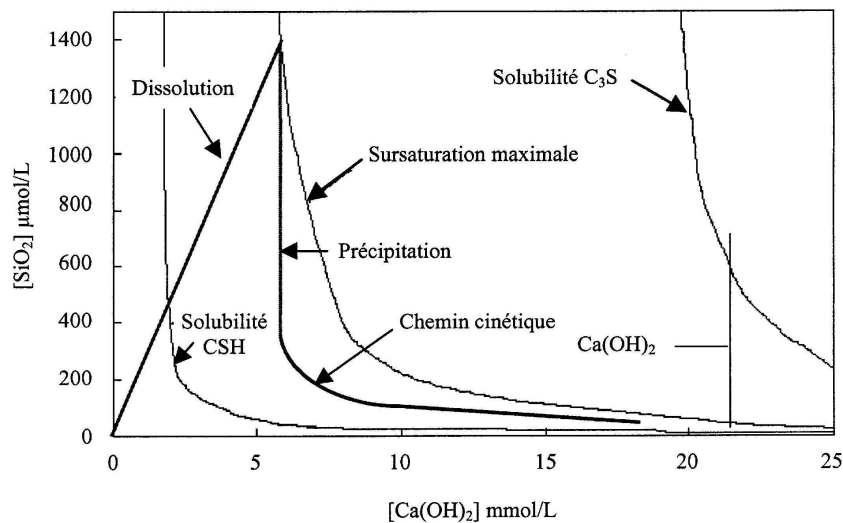


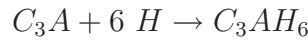
Figure 4 : Diagramme chaux-silice lors de l'hydratation de C_3S

Les vitesses de dissolution et de précipitation ont des influences contraires sur la concentration de la solution. La dissolution tend à l'augmenter tandis que la précipitation la diminue. Ces deux vitesses sont interdépendantes [Galtier, 1981]. Quand la vitesse de dissolution de C_3S augmente, la variation de composition de la solution tend à se rapprocher de l'équilibre de solubilité de C_3S , et à s'éloigner de celui de C-S-H. Ainsi, en réponse à l'augmentation de la dissolution, la vitesse de précipitation tend à augmenter, et la vitesse de dissolution à diminuer. "L'équilibre" qui en résulte, conduit à l'établissement du chemin cinétique sur le diagramme chaux-silice. L'auto-régulation est donc due aux effets opposés de la variation de composition de la phase liquide sur la vitesse de dissolution de C_3S , et de précipitation de C-S-H. Quelle que soit la vitesse à laquelle l'hydratation se déroule, la composition de la solution s'oriente naturellement vers ce chemin cinétique. Tant que la phase C_3S peut se dissoudre, les concentrations ioniques résultent ainsi de l'état pseudo-stationnaire qui s'établit entre la dissolution de C_3S et la précipitation de C-S-H.

I.A.4 Mécanisme d'hydratation du C_3A

I.A.4.a Hydratation du C_3A en absence de gypse

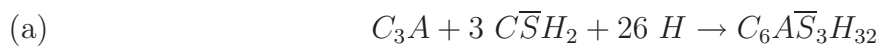
L'hydratation du C_3A consiste à former des hydroaluminates métastables qui disparaissent au profit de l'hydrogrenat C_3AH_6 (équation 3). Il est communément reconnu que les hydroaluminates formés sont C_2AH_8 et C_4AH_{13} . Néanmoins, des résultats expérimentaux récents tendent à prouver qu'il faut envisager non plus l'existence d'hydrates de stœchiométries parfaitement définies, mais plutôt un hydroaluminate dont la stœchiométrie varie continûment avec les concentrations ioniques en solution dans un domaine de solution solide dont les pôles seraient C_2AH_8 et C_4AH_{13} [Minard, 2003].



Equation 3 : Bilan de l'hydratation de C_3A sans gypse

I.A.4.b Hydratation du C_3A en présence de gypse

En présence de gypse, l'hydratation du C_3A est fortement ralentie. Néanmoins, aucun consensus ne se dégage pour expliquer ce ralentissement même si deux théories s'affrontent. La première propose qu'une couche protectrice d'hydrate (ettringite, gel alumineux, C_4AH_n ou hydroaluminate de calcium) puisse créer une barrière de diffusion autour du grain de C_3A [Colleparidi et al., 1979; Birchall et al., 1980]. La seconde repose sur l'adsorption des ions sulfate bloquant les sites de dissolution du C_3A [Feldman et al., 1966]. Durant la période d'hydratation du C_3A où le gypse est consommé et les ions sulfate présents en solution, l'hydrate formé est l'ettringite (équation 4 a). La formation d'un hydrate de calcium contenant des sulfates de type AFm aux premiers instants de l'hydratation est également rapportée [Minard, 2003]. Une fois tout le gypse consommé, une transformation très lente de l'ettringite en monosulfoaluminate de calcium, qui devient plus stable thermodynamiquement, intervient (équation 4 b).



Equation 4 : Bilan de l'hydratation de C_3A en présence de gypse

I.A.5 Bilan simplifié de l'hydratation du ciment au "jeune âge"

I.A.5.a Simplification du système de réactions chimiques

La description grossière d'un ciment Portland aboutit à un mélange ternaire de C_3S , C_3A et de $C\bar{S}H_2$. L'hydratation au "jeune âge" peut alors être considérée comme un système de cinq réactions se déroulant simultanément (équation 5).

- (a) $C_3S + 3 H \rightarrow 3 Ca^{2+} + 4 OH^- + H_2SiO_4^{2-}$
- (b) $c/s Ca^{2+} + 2 (c/s - 1) OH^- + H_2SiO_4^{2-} \rightarrow C - S - H$
- (c) $C_3A + 6 H \rightarrow 3 Ca^{2+} + 4 OH^- + 2 Al(OH)_4^-$
- (d) $C\bar{S}H_2 \rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2 H$
- (e) $26 H + 6 Ca^{2+} + 2 Al(OH)_4^- + 3 SO_4^{2-} + 4 OH^- \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32}$

Equation 5 : Bilan simplifié des réactions d'hydratation du ciment au "jeune âge"

Dans ce système, trois réactions de dissolution se distinguent :

- ▷ la dissolution du C_3S (équation 5 a),
- ▷ la dissolution du C_3A (équation 5 c),
- ▷ la dissolution du gypse (équation 5 d).

Mais également deux réactions de précipitation :

- ▷ la précipitation des C-S-H (équation 5 b),
- ▷ la précipitation de l'ettringite (équation 5 e).

I.A.5.b Limites et domaines de validité

Le système de réactions chimiques décrit précédemment n'est valable que sur une courte période que nous appelons l'hydratation au "jeune âge". Cette appellation est arbitraire et correspond à la période d'hydratation s'étendant de la fin de la dissolution pure des phases anhydres jusqu'à la précipitation massive de la portlandite, tant qu'il reste du sulfate de calcium pour pouvoir former de l'ettringite. Les principales approximations de cette description consistent à négliger les réactions avec les phases C_4AF et C_2S ainsi que la formation des phases C_4AH_{13} et C_2AH_8 .

I.B Réactivité et facteurs cinétiques

I.B.1 Impact de la concentration initiale en $\text{Ca}(\text{OH})_2$

La cinétique du processus d'hydratation du C_3S est considérablement affectée par la concentration initiale en hydroxyde de calcium de l'eau de gâchage. Les mesures conductimétriques sont particulièrement sensibles et adaptées au suivi de l'hydratation des phases silicates. L'hydratation de C_3S se déroule en quatre périodes distinctes (*figure 5 A et B*). L'impact de la concentration initiale en hydroxyde de calcium sur ces différentes périodes est interprété grâce aux conclusions émises par Garrault [Garrault, 1998].

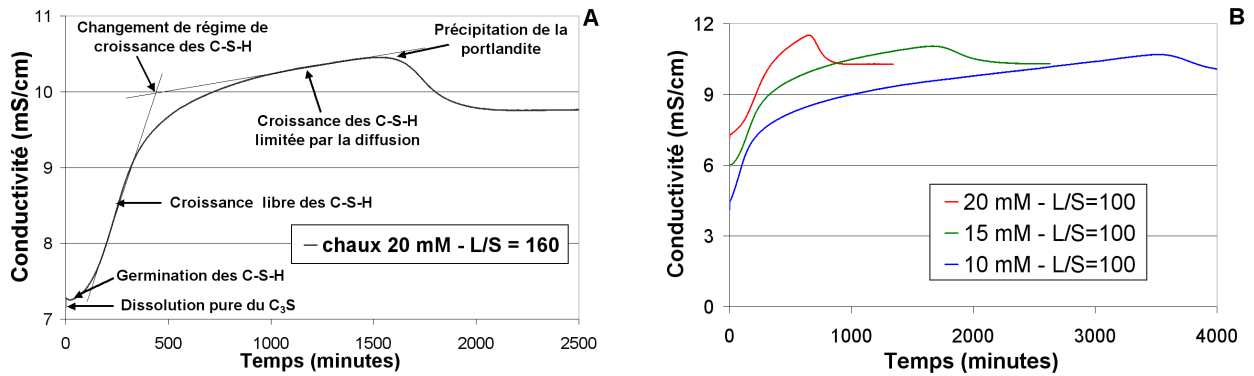


Figure 5 : Hydratation du C_3S avec différentes concentrations en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [Garrault, 1998]

1^{ère} période : Dissolution pure du C_3S

La première période correspondant à la dissolution pure du C_3S . Cette étape se manifeste par une augmentation instantanée de la conductivité (*figure 5 A*). L'impact de la concentration initiale en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se répercute sur l'ampleur de cette dissolution. La dissolution pure dans une solution d'hydroxyde de calcium libère moins d'espèces ioniques que dans l'eau. En effet, pour l'hydratation dans l'eau il est nécessaire de dissoudre plus de C_3S pour atteindre la sursaturation maximale par rapport au C-S-H. Cet impact de la concentration initiale en hydroxyde de calcium sur la dissolution pure de C_3S est illustrée par les chemins cinétiques de dissolution O1-I1 et O2-I2 (*figure 6*). La phase de dissolution pure de C_3S est ainsi d'autant plus importante que la concentration initiale en hydroxyde de calcium en solution est faible. Mais, outre la quantité de C_3S dissout durant la période de dissolution pure, la vitesse de dissolution est également sensible à la concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La dissolution du C_3S ralentit au fur et à mesure que la concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ augmente [Nicoleau, 2004].

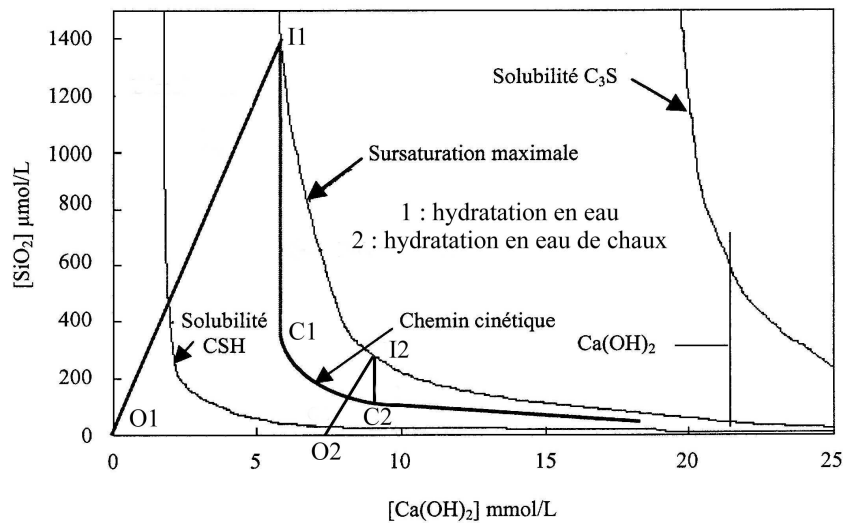


Figure 6 : Diagramme chaux-silice pour une hydratation du C_3S dans l'eau et dans une solution d'hydroxyde de calcium

2^{ème} période : Germination hétérogène des C-S-H

La seconde période correspond au ralentissement de l'hydratation qui se traduit par une faible variation de la conductivité formant un plateau dans certain cas (*figure 5 A*). L'impact de la concentration initiale en $Ca(OH)_2$ sur la durée de cette période de faible activité apparente est attribuable au nombre initial de germes de C-S-H formés [Garrault et al., 1999]. La germination du C-S-H s'effectue de manière hétérogène sur la surface du C_3S . La quantité initiale de germes de C-S-H formée est faible pour d'importantes concentrations initiales en $Ca(OH)_2$, comme l'illustre les chemins cinétiques I1-C1 et I2-C2 sur la *figure 6*. Si beaucoup d'ions ont été accumulés en solution pour atteindre la sursaturation maximale, la précipitation instantanée de C-S-H à partir de cet état sursaturé induit un grand nombre de germes (cas de suspensions dans l'eau - chemin I1-C1). En revanche, si peu d'ions sont produits lors de la dissolution pure, le nombre de germes formés lors de la précipitation initiale de C-S-H est très faible (cas de suspensions avec $[Ca(OH)_2]$ élevée - chemin I2-C2). La quantité de germes qui précipite initialement est donc d'autant plus faible que la concentration initiale en hydroxyde de calcium est importante. Par conséquent, la réaction d'hydratation démarrera d'autant plus lentement que la concentration initiale en hydroxyde de calcium sera élevée.

La période de faible activité correspond ainsi à une faible quantité de germes de C-S-H formés. Or, des hypothèses faisant intervenir une couche protectrice d'hydrate sont généralement émises afin d'expliquer l'origine et la fin de cette période [Rilem, 1977]. Mais cette hypothèse d'une barrière d'hydrate semble peu pertinente, car la quantification du nombre de germes et la détermination de leur taille critique a permis de montrer qu'il ne peut y avoir suffisamment de C-S-H pour recouvrir la surface des grains de C_3S à la fin de la période d'induction [Garrault, 1998]. Ainsi, ces résultats expérimentaux tendent à prouver les phénomènes de germination-croissance représentent des facteurs clefs pour comprendre la "période dormante" lors de l'hydratation du C_3S .

3^{ème} période : Croissance libre des C-S-H

La troisième période correspond à l'accélération de l'hydratation engendrant la fin de la zone de faible activité (*figure 5 A*). Cette accélération est due à la croissance libre des premiers îlots de C-S-H qui commencent à coalescer. Cette période n'est limitée que par le nombre de germes ayant précipités. Le régime de croissance libre se termine dès que la surface de C_3S est entièrement recouverte par le C-S-H. Cet événement se traduit par un point d'inflexion sur le suivi conductimétrique, comme sur l'avancement de l'hydratation de C_3S . La croissance s'effectue par agrégation de particules nanométriques de C-S-H perpendiculairement ou parallèlement à la surface des grains de C_3S . Le rapport entre ces deux vitesses de croissance va ainsi déterminer la durée de cette phase de croissance libre. En effet, plus la vitesse de croissance parallèle des C-S-H à la surface de C_3S sera élevée, plus une couche d'hydrate recouvrira rapidement les grains de C_3S (entraînant la fin de la période de croissance libre de C-S-H). Le mode de croissance du C-S-H s'avère également sensible à la concentration en $Ca(OH)_2$. Plus $[Ca(OH)_2]$ est élevée, plus la vitesse de croissance parallèle des C-S-H à la surface des grains anhydres diminue (*figure 7*) [Damidot, 1990; Lecocq, 1993; Garrault, 1998].

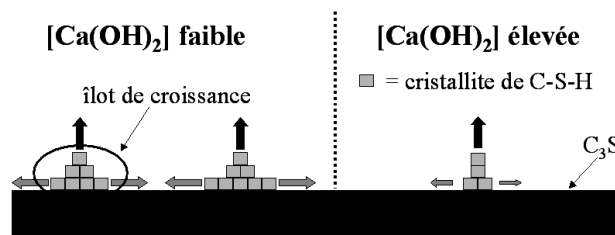


Figure 7 : Variation du mode de croissance de C-S-H à la surface du C_3S en fonction de $[Ca(OH)_2]$

La durée pour lequel le grain de C_3S est recouvert d'une couche continue d'hydrate est d'autant plus longue, et le taux d'avancement de la réaction d'hydratation du C_3S atteint au début de la période limitée par la diffusion est d'autant plus important, que la concentration en hydroxyde de calcium de la solution est élevée (*figure 8*).

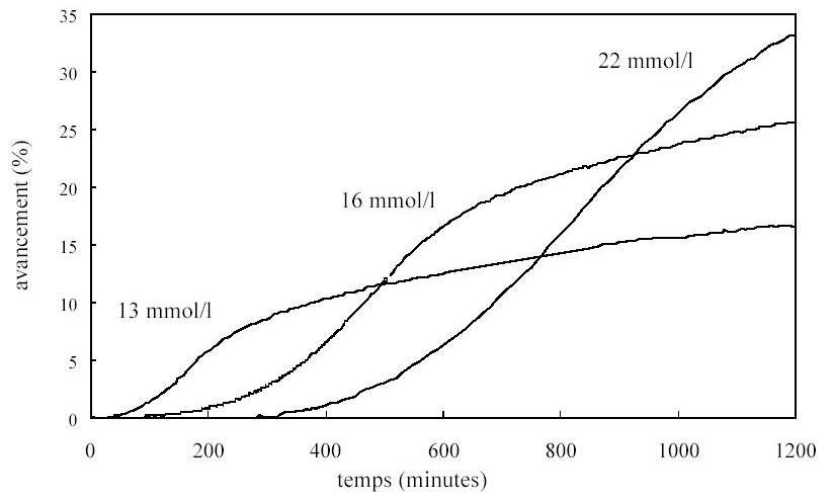


Figure 8 : Avancement du C_3S en fonction de $[Ca(OH)_2]$ maintenue constante [Garrault, 1998]

4^{ème} période : Croissance des C-S-H limitée par la diffusion

La quatrième période témoigne d'un ralentissement de l'hydratation s'expliquant par le recouvrement complet de la surface du C_3S par une couche de C-S-H d'épaisseur et de perméabilité variable (*figure 5 A*). La cinétique hydratation est alors régie par la diffusion des espèces ioniques à travers la couche d'hydrate. La durée de la période de croissance des C-S-H limitée par la diffusion est d'autant plus longue que la concentration en hydroxyde de calcium est faible (*figure 5 B*). En fait, plus $[Ca(OH)_2]$ est faible (respectivement élevée), plus la couche de C-S-H recouvrant le C_3S est fine et imperméable (respectivement épaisse et perméable). Enfin, quand la sursaturation maximale par rapport à la portlandite est atteinte, celle-ci précipite provoquant un décrochement de conductivité caractéristique (*figure 5 A et B*).

L'hydratation dans une solution d'hydroxyde de calcium permet d'obtenir un mécanisme d'hydratation du C_3S comparable à celui observé en pâte [Nonat et al., 1997]. La concentration en hydroxyde de calcium de la solution détermine le nombre initial de germes, la vitesse de croissance parallèle ou orthogonale du C-S-H à la surface du C_3S , la perméabilité de la couche de C-S-H recouvrant le grain de C_3S .

I.B.2 Notion de sursaturation maximale

L'influence de $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ sur la germination et la croissance du C-S-H montre l'importance de la sursaturation par rapport à la courbe d'équilibre de l'hydrate. Mais la position de la courbe de sursaturation maximale par rapport à la courbe d'équilibre de l'anhydre détermine également la cinétique d'hydratation. Un éclairage nouveau est ainsi apporté sur la façon de conceptualiser l'hydratation des liants hydrauliques [Damidot et al., 1997].

La sursaturation maximale correspond aux compositions de la phase liquide constituant une limite infranchissable lors de l'hydratation. Dès la sursaturation atteinte, la précipitation des hydrates est immédiate. La composition de la phase liquide ne peut dépasser cette valeur limite. Deux principaux mécanismes d'hydratation peuvent être établis en fonction du positionnement de la courbe de sursaturation maximale de l'hydrate par rapport à l'équilibre de dissolution de l'anhydre.

I.B.2.a Impact de la sursaturation maximale : cas d'une hydratation lente

Dans un premier cas, la courbe de sursaturation maximale est située après la courbe d'équilibre de l'anhydre. La région de sursaturation maximale n'est pas rejointe puisque la courbe d'équilibre de l'anhydre est atteinte en premier (*figure 9*). Par conséquent l'hydratation est assez lente. La phase liquide est certes sursaturée par rapport à l'hydrate, mais il existe une période d'induction avant la précipitation de l'hydrate. Ce mécanisme d'hydratation correspond à l'hydratation de l'aluminate monocalcique (noté CA).

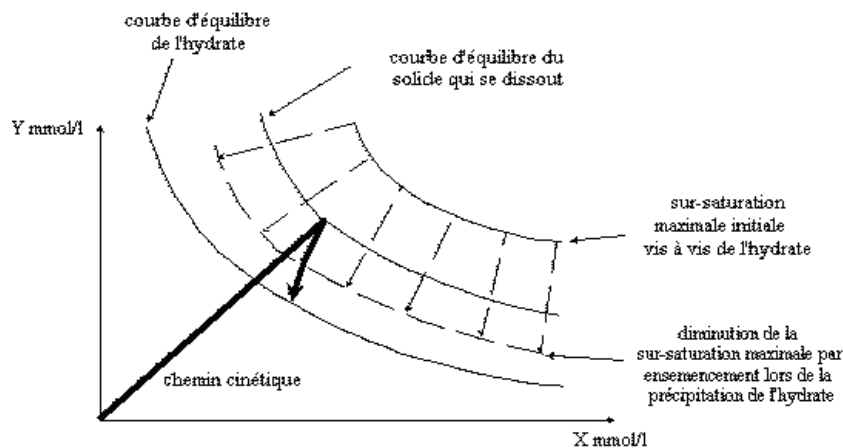


Figure 9 : Impact de la sursaturation maximale : hydratation lente [Damidot et al., 1997]

I.B.2.b Impact de la sursaturation maximale : cas d'une hydratation rapide

Dans un second cas, la sursaturation maximale critique par rapport à l'hydrate est atteinte avant l'équilibre de dissolution de l'anhydre (*figure 10*). L'hydratation est donc très rapide car la précipitation immédiate empêche la composition de la phase interstitielle d'atteindre la courbe d'équilibre de dissolution de l'anhydre. Ce mécanisme d'hydratation rapide correspond au cas de figure de l'hydratation du C_3S .

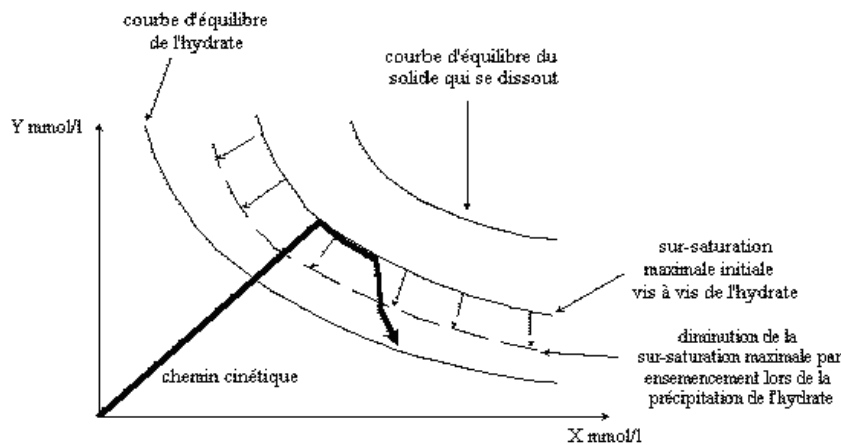


Figure 10 : Impact de la sursaturation maximale : hydratation rapide [Damidot et al., 1997]

I.B.2.c Mobilité des frontières de sursaturation maximale

Dans le cas d'hydratation lente (*figure 9*), la frontière de sursaturation maximale diminue progressivement au cours de l'hydratation en fonction de la quantité d'hydrates formées, pour finalement atteindre la courbe d'équilibre avec l'hydrate. Après un temps d'induction, la sursaturation maximale se situe en dessous de l'équilibre de dissolution (revenant au cas d'hydratation rapide). La précipitation est ainsi qualifiée "d'autocatalytique", car un ensemencement par la phase hydratée a un effet accélérateur (augmentation de la surface disponible pour la germination hétérogène et la croissance).

Le positionnement de la région de sursaturation maximale critique de l'hydrate par rapport à la courbe de dissolution de l'anhydre, apparaît comme un paramètre physico-chimique déterminant pour comprendre les cinétiques d'hydratation des liants hydrauliques. La frontière de sursaturation maximale est mobile et diminue progressivement au cours de l'ensemencement par les germes de la phase hydratée.

I.B.2.d Sursaturation et état quasi-stationnaire

Lors de l'hydratation des liants calciques, des sursaturations importantes par rapport aux hydrates pourtant stables thermodynamiquement peuvent être observées. Ces sursaturations sont mises en évidence par la mesure de la conductivité électrique ou de la concentration des espèces ioniques. Certains adjuvants, dont les éthers de cellulose, semblent modifier ces seuils de sursaturation comme en attestent les suivis conductimétriques et la concentration des espèces ioniques des suspensions de ciment adjuvanté (cf. Chapitre V). L'analyse des phénomènes de sursaturation apparaît donc importante pour mieux appréhender l'action des éthers de cellulose sur l'hydratation du ciment.

Le rôle des sursaturations a ainsi été analysé concernant l'hydratation du plâtre en gypse [Galtier, 1981], des ciments alumineux [Soustelle et al., 1985] ou du C_3S [Barret et al., 1988]. Par exemple, dans le cas de l'hydratation du sulfate de calcium, en comparant les variations de solubilité apparente en fonction du mode de préparation et du broyage de l'hémihydrate, il est possible d'obtenir des paliers de sursaturation qui ne soient pas pour autant des paliers d'équilibre [Galtier, 1981]. Il a ainsi été montré qu'une conception cinétique était plus adaptée qu'une conception thermodynamique pour rendre compte de ces paliers conductimétriques. Il apparaît alors que le palier de sursaturation correspond à un état quasi-stationnaire (état dynamique lié à des considérations cinétiques) et non à un équilibre de solubilité (état "statique" lié à des considérations thermodynamiques).

Les phénomènes antagonistes, dont l'égalité momentanée des vitesses donne lieu à ce palier de sursaturation, sont la dissolution et la précipitation. Nous retrouvons là l'idée maîtresse énoncée par Le Châtelier : la sursaturation de la solution résulte d'une compétition cinétique entre la dissolution et la précipitation. Cette compétition apparaît comme le mécanisme qui régit l'hydratation. La fin du palier de sursaturation (par exemple dans le cas de l'hydratation du plâtre) correspond à l'accélération de la précipitation (due à son caractère "autocatalytique") qui rompt finalement cet état quasi-stationnaire d'égalité de vitesse avec la dissolution qui s'était maintenue jusque-là durant le palier.

I.B.3 Influence de la granulométrie

Alors que la concentration initiale en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ détermine la cinétique d'hydratation des phases silicates, la granulométrie est un paramètre particulièrement important pour l'hydratation des phases aluminates. Par exemple, l'influence de la granulométrie de CA contenant des traces de CA_2 résiduel a été observée [Galtier, 1981]. Pour une hydratation à 25 °C, la tranche granulométrique de C_3A la plus fine (diamètre moyen $\phi < 40 \mu\text{m}$) présente une vitesse d'hydratation 1,7 fois plus lente qu'avec des particules de C_3A plus grosses ($100 \mu\text{m} < \phi < 40 \mu\text{m}$). Galtier conclut que les fines particules de CA retardent l'hydratation des plus grosses. Cette réactivité spécifique paraît liée à la formation de l'hydrate CAH_{10} .

L'influence de la granulométrie du C_3A sur son hydratation en présence de gypse ($L/s = 25$) dans une solution saturée en portlandite a été examinée [Minard, 2003]. La période de formation de l'ettringite est alors 25 fois plus longue pour les grosses particules de C_3A ($\phi = 53 \mu\text{m}$) que pour les fines ($\phi = 1,2 \mu\text{m}$). Ces résultats sur les tranches granulométriques de C_3A notées tranche 11 (pour les fines particules de $1,2 \mu\text{m}$) et tranche 3 (pour les grosses de $53 \mu\text{m}$) sont représentés sur la figure 11.

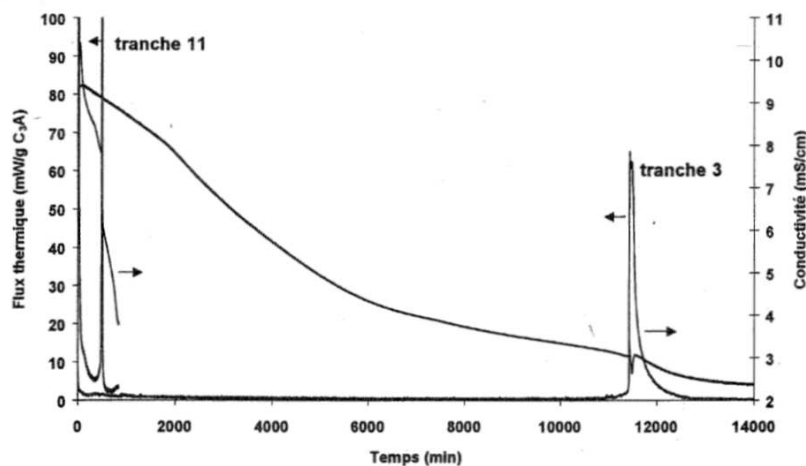


Figure 11 : Impact de la granulométrie sur l'hydratation de mélange C_3A -gypse [Minard, 2003]

La cinétique d'hydratation du C_3A , en présence de gypse et de portlandite, est dépendante de la taille des grains de C_3A . La surface développée des grains anhydres de C_3A est un facteur cinétique prépondérant. L'hydratation du C_3A en présence de gypse est d'autant plus rapide que les grains sont petits et la surface accessible de C_3A importante.

I.B.4 Interactions entre C_3S , C_3A , gypse et CH

L'hydratation du ciment, comme d'un mélange de phases pures, n'est pas trivialement déductible de la réactivité des phases pures hydratées séparément les unes des autres [Minard, 2003]. Par exemple, le flux thermique expérimental du mélange C_3S - C_3A -gypse-CH est nettement différent du flux calculé théoriquement en sommant les flux correspondant à C_3A -gypse-CH d'une part et au C_3S d'autre part (*figure 12*).

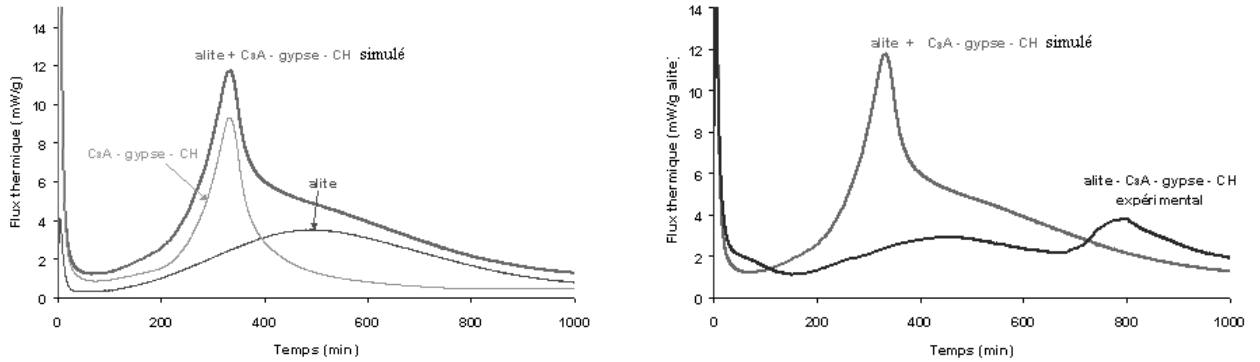


Figure 12 : Interactions entre C_3S , C_3A , gypse et CH lors de l'hydratation [Minard, 2003]

Les conclusions émises par Minard sur les interactions entre phases pures sont :

- ▷ Lors de l'hydratation du mélange C_3A - C_3S -CH, les C-S-H présentent une forte affinité avec les AFm (produits d'hydratation de C_3A en absence de gypse) qui offrent une grande surface disponible à la croissance ultérieure des C-S-H.
- ▷ Pour l'hydratation du mélange C_3A - C_3S -gypse-CH, la vitesse d'hydratation du C_3A en AFm est significativement réduite (par rapport à l'hydratation de C_3A seul) à cause de la présence simultanée de C_3S et de gypse, alors qu'elle ne l'est pas en présence de C_3S seul.
- ▷ L'hydratation du C_3A pour un mélange C_3A - C_3S -gypse-CH est considérablement ralentie en comparaison au système C_3A -gypse-CH sans C_3S .
- ▷ L'hydratation du C_3S est inchangée dans le système C_3A - C_3S -gypse-CH (par rapport au C_3S seul), alors qu'elle est différente pour les mélanges C_3A - C_3S -CH et C_3S -gypse-CH. Ainsi il semble que les C-S-H n'ont aucune affinité avec l'ettringite.

I.C Les éthers de cellulose

I.C.1 Chimie des éthers de cellulose

I.C.1.a Synthèse des éthers de cellulose

Les éthers de cellulose sont issus de la cellulose, qui est un hydrate de carbone naturel et un polysaccharide formé de maillons d'anhydroglucose reliés entre eux par une liaison glycosidique en β 1.4 (*figure 13*). Chaque motif d'anhydroglucose porte trois groupements hydroxyles OH chimiquement actifs, en position 2, 3 et 6.

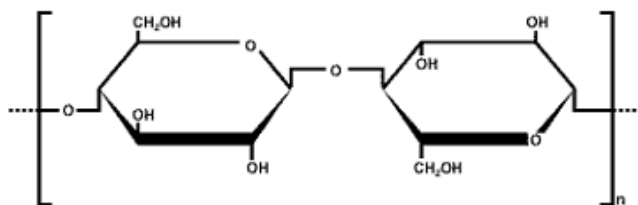


Figure 13 : Structure de la cellulose

Les éthers de cellulose sont synthétisés par alcalisation et alkylation sur les groupes hydroxyles de la cellulose. Cette synthèse comporte plusieurs étapes successives. La cellulose réagit à chaud avec de l'hydroxyde de sodium NaOH formant l'alcali cellulose. L'emploi d'un réactif approprié permet alors d'obtenir l'éther souhaité [Klemm et al., 1998]. Une dernière étape de purification consiste à laver les produits à l'eau chaude avant de les sécher puis de les broyer afin d'obtenir la distribution granulométrique désirée.

Les réactifs d'alkylation utilisés pour ces synthèses sont :

- ▷ le chlorure de méthyle pour substituer un groupement méthoxyle (noté OCH_3) et synthétiser le méthyle cellulose (noté MC - *figure 14*),

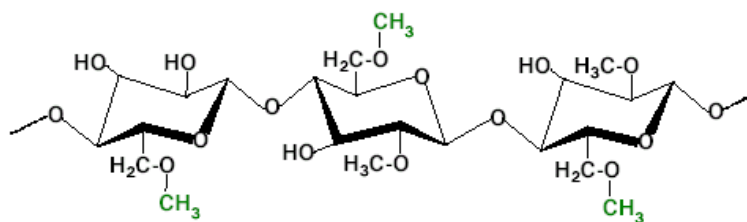


Figure 14 : Structure du méthyle cellulose (MC)

- ▷ l'oxyde d'éthylène pour substituer un groupement hydroxyéthyle (noté EOOH) et synthétiser l'hydroxyéthyle cellulose (noté HEC - *figure 15*),

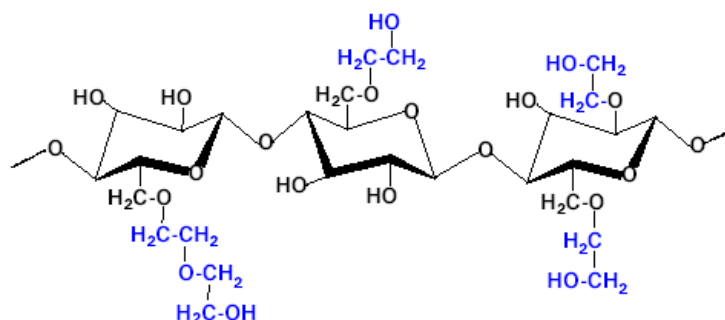


Figure 15 : Structure de l'hydroxyéthyle cellulose (HEC)

- ▷ le chlorure de méthyle associé à de l'oxyde de propylène permet la substitution simultanée des groupements méthoxyle et hydroxypropyle (noté POOH) pour synthétiser le méthyle hydroxypropyle cellulose (noté MHPC - *figure 16*),

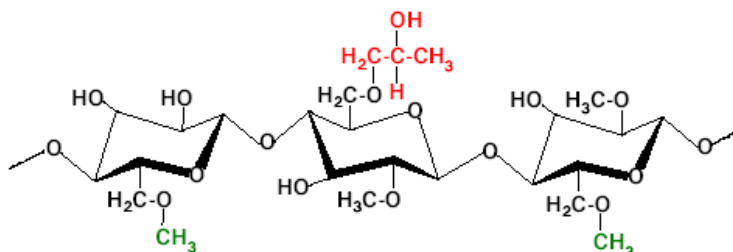


Figure 16 : Structure du méthyle hydroxypropyle cellulose (MHPC)

- ▷ enfin, l'emploi de l'oxyde d'éthylène associé au chlorure de méthyle permet la synthèse du méthyle hydroxyéthyle cellulose (noté MHEC - *figure 17*).

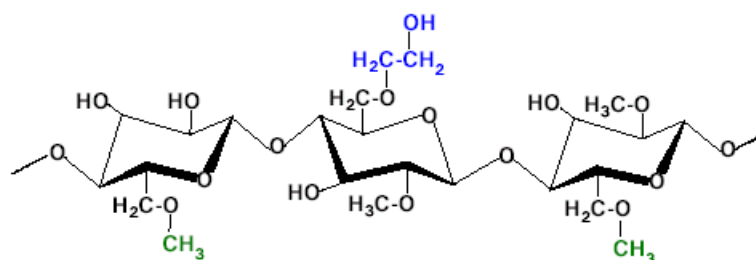


Figure 17 : Structure du méthyle hydroxyéthyle cellulose (MHEC)

I.C.1.b Les degrés de substitution

Un adjuvant cellulosique présente soit un groupement méthoxyle (MC, MHPC et MHEC) ou hydroxypropyle (MHPC), soit hydroxyéthyle (MHEC ou HEC) [Richardson et al., 2003]. Les adjuvantiers utilisent deux paramètres appelés DS (variant entre 0 et 3) et MS pour caractériser ces degrés de substitution [Crössmann et al., 1974].

Le DS correspond au nombre de carbones, par motif d'anhydroglucose, qui ont subi le greffage d'un groupement parmi les carbones C-2, C-3 et C-6 décrits sur la *figure 18*. Par exemple, la molécule de la *figure 15* présente au moins une substitution pour le carbone C-6 du premier motif d'anhydroglucose, pour le C-6 du second motif, pour C-2 et C-6 du troisième motif. Avec 4 carbones substitués sur trois motifs, le DS vaut $4/3$.

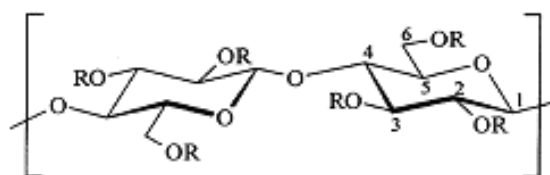


Figure 18 : Structure d'un éther de cellulose avec R=H, OCH₃, POOH ou EOOH

Le MS correspond au nombre de groupements substitués par motif d'anhydroglucose. Pour la molécule de la *figure 15*, deux groupements EOOH sont greffés sur le premier motif d'anhydroglucose, un groupement sur le second motif, puis deux groupements sur le troisième motif. Le MS vaut donc $5/3$. Industriellement, le DS et le MS d'un MHPC se déduisent de l'équation 6. Des abaques existent également pour connaître rapidement le DS et le MS à partir des pourcentages massiques des différents groupements (cf. Annexe B paragraphe II.1.b et *figure 136*). Le paramètre DS détermine ainsi plutôt la teneur en groupement méthoxyle et le MS celle en groupement hydroxyéthyle ou hydroxypropyle.

$$\begin{aligned}
 \text{(a)} \quad DS(OCH_3) &= \frac{\% OCH_3}{31} \times \frac{162}{100 - \left(\frac{\% OC_3H_6OH}{1,293} + \% OCH_3 \times 0,452 \right)} \\
 \text{(b)} \quad MS(POOH) &= \frac{\% OC_3H_6OH}{75} \times \frac{162}{100 - \left(\frac{\% OC_3H_6OH}{1,293} + \% OCH_3 \times 0,452 \right)}
 \end{aligned}$$

Equation 6 : Calcul du DS et MS pour un MHPC [Crössmann et al., 1974]

I.C.1.c Systèmes polyélectrolytes associatifs

Les MHEC et MHPC représentent une catégorie particulière de polymères amphiphiles : les polymères associatifs. Les polymères associatifs sont définis comme des polymères hydrosolubles, à chaîne principale hydrophile et portant quelques pendentifs hydrophobes (*figure 19 A*). Les éthers de cellulose sont des polymères associatifs de type "peigne" car les chaînons hydrophobes sont greffés et répartis le long de la chaîne principale. En solution aqueuse, et au delà d'une concentration d'agrégation critique, ces polymères vont s'associer pour former des agrégats appelés micelles de type "fleur" (*figure 19 B*).

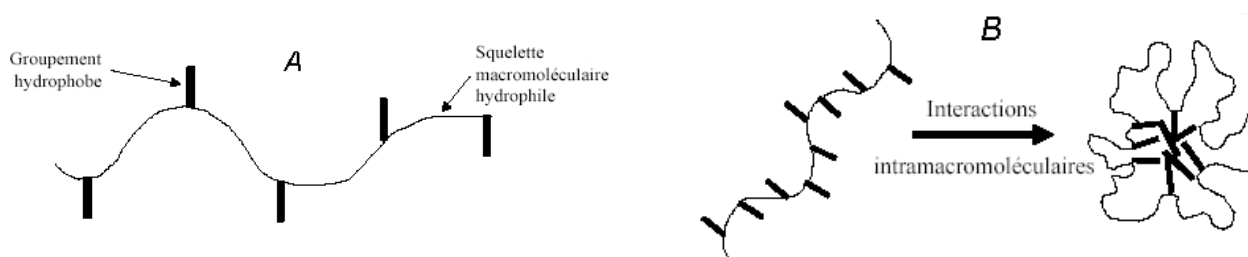


Figure 19 : Représentation d'un polymère associatif (A) et d'une micelle de type fleur (B)

Ces molécules sont donc caractérisées par une forte propension à l'association de façon à minimiser le contact eau-chaînon hydrophobe. Les chaînons hydrophobes s'associent en microdomaines et jouent le rôle de noeuds de réticulation réversibles entre les chaînes [Esquenet, 2003] (*figure 20*). Les polymères associatifs montrent ainsi une haute solubilisation et des propriétés rhéologiques remarquables qui expliquent leur emploi fréquent dans les formulations industrielles (cosmétiques, peintures, pharmacie, émulsifiants, stabilisants).

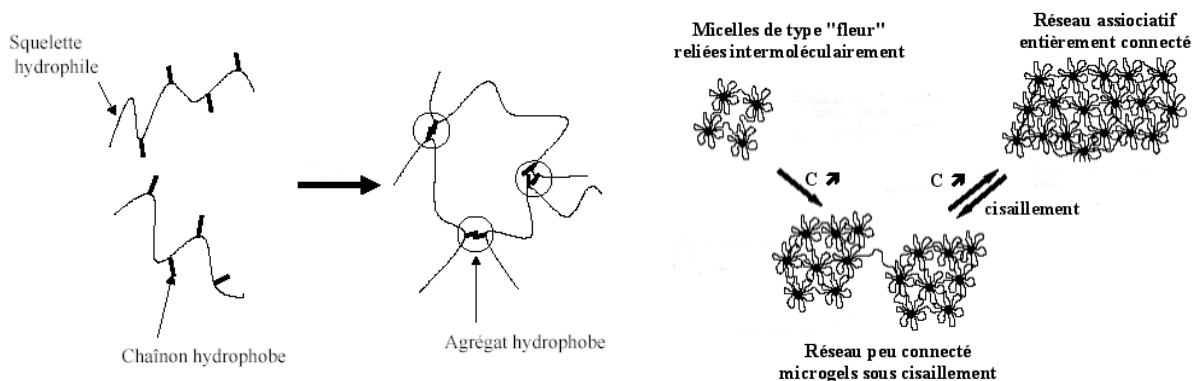


Figure 20 : Structures associatives et évolution en fonction de la concentration [Esquenet, 2003]

I.C.2 Éthers de cellulose et formulation des liants hydrauliques

I.C.2.a Les différentes classes d'adjuvants

Les qualités demandées aux mortiers et bétons sont sans cesse plus exigeantes. Pour parvenir à concurrencer d'autres matériaux et à respecter les cahiers des charges, le recours aux adjuvants s'est généralisé. Ils permettent de modifier une ou plusieurs propriétés du matériau frais comme du matériau durci (*tableau 4*) [Venuat, 1984].

Tableau 4 : Les différentes classes d'adjuvant

Type d'adjuvant	Propriétés apportées au béton et au mortier frais ou durci
Fluidifiant	Réduit la quantité d'eau de gâchage à maniabilité constante, confère d'excellentes propriétés mécaniques et diminue la porosité
Plastifiant	Augmente l'ouvrabilité à teneur en eau constante, sans diminuer les propriétés mécaniques
Hydrofuge de masse	Réduit la perméabilité, l'absorption capillaire, l'apparition des efflorescences et augmente l'étanchéité
Réducteur d'eau	Augmente l'ouvrabilité et les propriétés mécaniques à teneur en eau constante
Entraîneur d'air	Répartition homogène des pores, ce qui augmente la résistance au gel
Accélérateur	Réduit le temps de prise
Retardateur	Augmente le temps de prise
Réteneur d'eau	Permet une rétention de l'eau de gâchage dans le mortier

Plusieurs éthers de cellulose sont utilisés comme adjuvant dans l'industrie des liants hydrauliques mais les plus courants sont le méthyle hydroxyéthyle cellulose (MHEC) et le méthyle hydroxypropyle cellulose (MHPC). Toutefois, l'utilisation des éthers de cellulose comme adjuvant dans les liants hydrauliques, ne concerne qu'une infime partie des tonnages produits. L'agroalimentaire, la pharmacie, les cosmétiques, les adhésifs et les produits ménagers représentent les principaux débouchés commerciaux de ces molécules.

I.C.2.b Influence sur les propriétés physiques et mécaniques

La rétention d'eau est la propriété principale que procure l'éther de cellulose à un mortier à base de ciment. Elle traduit la résistance au "grillage" du mortier. Elle conditionne ainsi la nécessité d'humidification du support avant application, et de réhumidification du mortier après application (en cas de risque de dessiccation). En limitant la succion de l'eau de gâchage par le support, l'éther de cellulose permet au ciment contenu dans le mortier de s'hydrater progressivement, et d'obtenir *in fine* de bonnes propriétés mécaniques. Enfin, cette régulation des transferts hydriques à l'interface enduit-support participe à l'amélioration des propriétés adhésives du mortier [Bertrand, 2004].

Les éthers de celluloses contribuent également à ajuster la maniabilité des enduits. En agissant comme un agent épaississant, les éthers de cellulose améliorent sensiblement la mise en œuvre (étalement et lissage) et déterminent la résistance au glissement comme l'aspect de surface du produit fini. Les éthers de cellulose sont très couramment employés pour formuler les enduits monocouches (en grande partie pour le bâti neuf).

I.C.2.c Influence sur la cinétique d'hydratation

Le contrôle de la durée d'hydratation représente des enjeux industriels considérables. Un retard de prise parfaitement connu et maîtrisé peut se révéler intéressant dans certaines conditions d'utilisation. Les retardateurs sont principalement employés pour les bétonnages par temps chaud et/ou en grande masse. Ils permettent alors d'augmenter le délai de mise en place, d'améliorer l'évacuation des chaleurs dégagées et d'éviter certains raidissements prématurés [Venuat, 1984]. Le transport de béton frais sur de longues distances, les reprises de bétonnage, les coulis d'injection ou le béton prêt à l'emploi nécessitent également l'utilisation de retardateur de prise. Néanmoins, un retard de prise mal maîtrisé constitue un problème majeur. Or les éthers de cellulose peuvent induire une modification plus ou moins importante de la cinétique d'hydratation du ciment. À ce jour, l'effet retardateur de prise des éthers de cellulose est une propriété secondaire mal comprise [Peschard, 2003; Peschard et al., 2004a]. Il s'avère donc primordial de comprendre les interactions ciment-éthers de cellulose pour mieux réguler cette contrainte de retard de prise, et ainsi permettre de rationaliser l'emploi de ces molécules dans la formulation des mortiers industriels.

I.D Interaction polysaccharides - matrice cimentaire

I.D.1 Les polysaccharides

Les polysaccharides sont des macromolécules de nature glucidique composées essentiellement d'oses liés par des liaisons glycosidiques. Le glucose, motif de base de ces composés, appartient à la famille des aldoses et comporte 6 carbones. Les éthers de cellulose ainsi que l'amidon et ses dérivés (éthers d'amidon et dextrine) appartiennent à la famille des polysaccharides. Ces polymères sont constitués par l'enchaînement du motif monomère d'anhydroglucose (*figure 21 B*). Ce motif est issu du même monosaccharide, le glucose (*figure 21 A*), par élimination d'eau entre deux hydroxydes. La plupart de ces polymères sont hydrosolubles. Du fait des nombreux groupes hydroxyles, des liaisons hydrogènes inter et intra moléculaires peuvent se former. Mis en contact avec un solvant polaire comme l'eau, ils gonflent et épaississent par suite d'adsorption de molécules d'eau sur les sites hydroxyles.

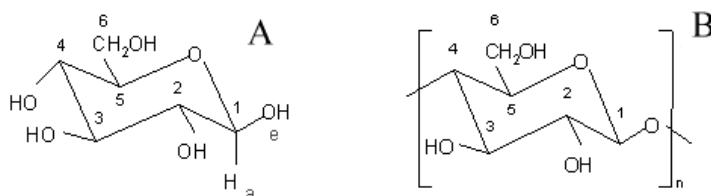


Figure 21 : Représentation du β glucose (A) et du motif d'anhydroglucose (B)

I.D.2 Action spécifique de chaque polysaccharide

Des travaux antérieurs ont été menés pour mettre en exergue la réactivité spécifique de chaque famille de polysaccharide sur l'hydratation du ciment. Ainsi, Peschard a parfaitement montré l'action spécifique d'une molécule d'éther de cellulose (notée EC), d'éther d'amidon (EA), d'amidon natif (AN) et d'une dextrine (notée D et résultant de la dépolymérisation de l'amidon) [Peschard, 2003; Peschard et al., 2004a; Pourchez et al., 2004]. Les résultats de rétention d'eau obtenus sont particulièrement explicites. Parmi les différents polysaccharides étudiés, seul l'éther de cellulose permet d'obtenir d'excellentes propriétés de rétention d'eau (*figure 22*). Ces résultats tendent donc à montrer que, parmi les différents polysaccharides étudiés, les éthers de cellulose sont les molécules les plus adaptées à la formulation des mortiers grâce à leur remarquable capacité de rétention d'eau.

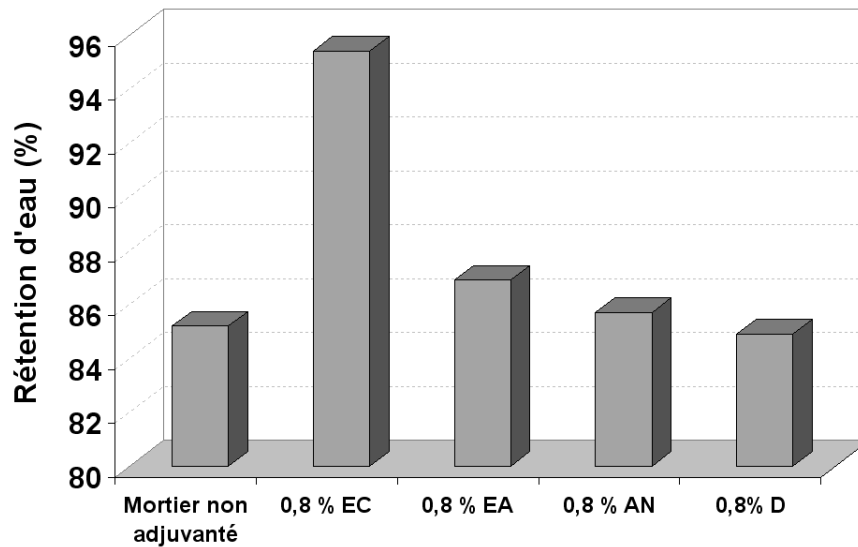


Figure 22 : Comparaison des capacités de rétention d'eau [Peschard, 2003]

Mais l'influence des polysaccharides sur le retard d'hydratation apparaît bien plus complexe. Un suivi conductimétrique des suspensions de ciment adjuvanté permet d'obtenir une vue globale du comportement cinétique de la réaction d'hydratation des phases silicates. Schématiquement, trois comportements se distinguent (*figure 23*) :

- ▷ un faible ralentissement de l'hydratation pour les molécules d'éther de cellulose et d'amidon natif,
- ▷ un ralentissement important pour l'éther d'amidon,
- ▷ un blocage de l'hydratation durant 10 heures pour la dextrine étudiée.

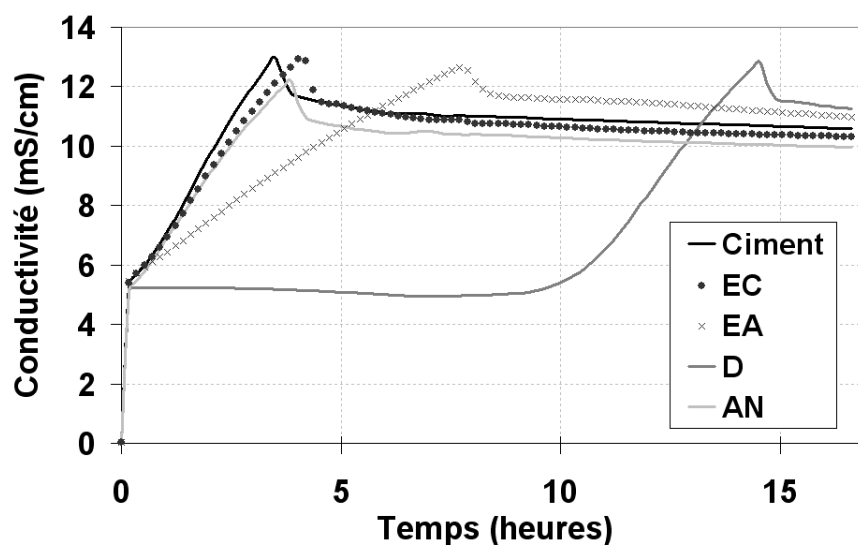


Figure 23 : Cinétiques d'hydratation avec polysaccharides [Peschard, 2003]

Le retard d'hydratation est également déterminé en pâte de ciment grâce à la quantification, par analyse thermique, de la portlandite (*figure 24*) et de l'ettringite (*figure 25*). Les courbes d'avancement de CH (respectivement de TSA) permettent ainsi de déterminer l'action spécifique des adjuvants polysaccharidiques sur l'hydratation du C_3S (respectivement de C_3A). Les résultats montrent que la dextrine et l'éther d'amidon retardent la formation de la période dormante (*figure 24*). La dextrine semble également accélérer la précipitation de l'ettringite contrairement à l'éther d'amidon qui la ralentit considérablement (*figure 25*).

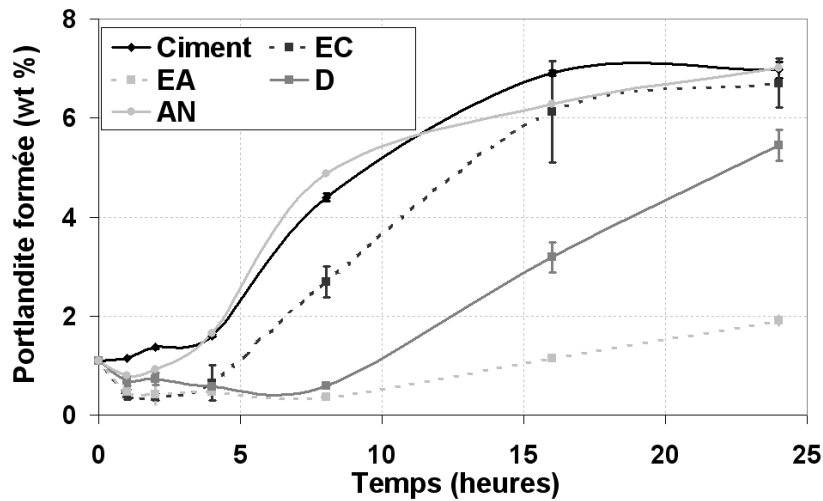


Figure 24 : Cinétique de formation de CH avec des polysaccharides [Pourchez et al., 2004]

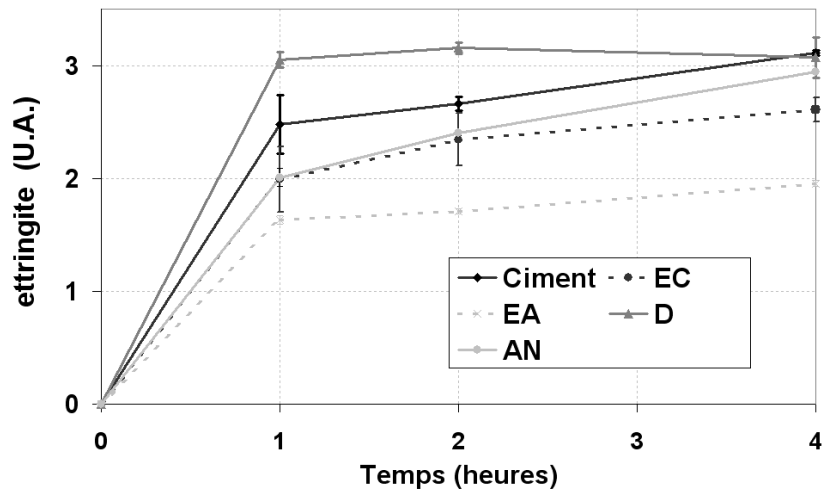


Figure 25 : Cinétique de formation de TSA avec des polysaccharides [Pourchez et al., 2004]

L'éther de cellulose et l'amidon ralentissent faiblement l'hydratation des phases C_3S et C_3A . L'éther d'amidon retarde significativement l'hydratation de C_3S et C_3A . La dextrine a un comportement assez singulier en ralentissant uniquement l'hydratation de C_3S .

I.E Mécanismes de retard envisageables

I.E.1 Mécanismes proposés dans la bibliographie

Un état de l'art exhaustif sur les interactions entre le ciment et différents adjuvants organiques a été réalisé [Jolicoeur, 1998]. Plusieurs mécanismes sont ainsi proposés (*figure 26*), dont certains constituent des pistes intéressantes pour traduire l'action des polysaccharides.

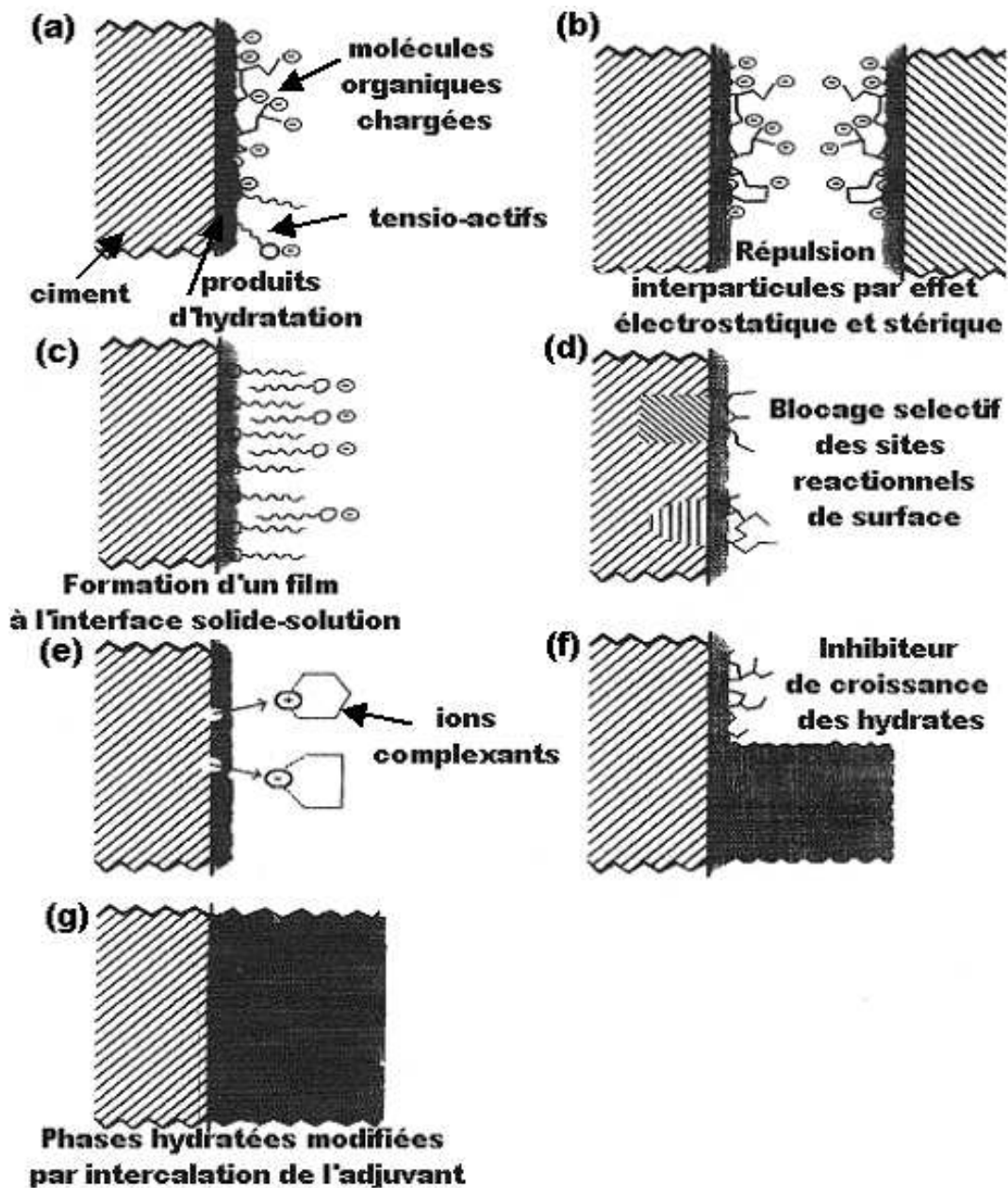


Figure 26 : Mécanismes d'interaction possibles [Jolicoeur, 1998]

- ▷ le mécanisme (a) illustre l'adsorption de molécules possédant des fonctions de type SO_3^{2-} , COO^- ou une fonction polaire tel OH,
- ▷ l'interaction (b), particulièrement adaptée au cas des supersplastifiants, décrit l'adsorption des polymères chargés induisant un phénomène de répulsion intergranulaire,
- ▷ le schéma (c), approprié aux molécules tensioactives, traduit la formation de micelles à l'interface solide-solution,
- ▷ le mécanisme (d) renvoie à la chimisorption de polynaphtalène sulphonate sur des sites réactionnels spécifiques comme ceux des aluminates,
- ▷ la figure (e) propose l'action de sucres ou d'hydroxy carboxyliques par complexation dans la solution interstitielle. Cette complexation peut alors retarder la précipitation d'hydrates comme la portlandite ou le C-S-H,
- ▷ le mécanisme (f) suggère que les adjuvants inhibent potentiellement la croissance des hydrates en s'adsorbant sur des sites cristallographiques spécifiques de croissance,
- ▷ enfin, le schéma (g) décrit l'insertion du polymère dans la structure de l'hydrate.

À l'heure actuelle, l'effet retardateur le mieux compris concerne les molécules de type superplastifiant à "tête ionique" qui sont chargées négativement (le gluconate, les polynaphtalène sulfonates, les polycarboxylates ou les polysphosphonates). Le retard d'hydratation de cette famille d'adjuvant semble lié à la quantité d'adjuvant absorbée sur les différentes phases qui retardent l'hydratation des phases silicates et ralentissent la formation de l'ettringite. L'effet principal induit par ces molécules est probablement dû à l'interaction des têtes ioniques avec les sites de dissolution de l'anhydre.

Même si de nombreux mécanismes d'interaction sont proposés dans la littérature, peu de travaux sont dévolus aux éthers de cellulose alors que ces molécules perturbent sensiblement la cinétique d'hydratation du ciment. Les hypothèses généralement avancées pour expliquer ce comportement consistent à considérer une action de molécules carboxylates, un blocage de la dissolution des anhydres ou la germination-croissance des hydrates [Peschard et al., 2004a,b, 2006].

Pour déterminer un scénario d'interaction, il apparaît indispensable de répondre à trois questions fondamentales :

- ▷ Quel est le responsable du retard d'hydratation : le polymère originel ou dégradé ?
- ▷ Quelle est l'origine du retard : influence des éthers de cellulose sur la dissolution d'une ou plusieurs phases anhydres ou la germination-croissance d'un ou plusieurs hydrates ?
- ▷ Quel est le mode d'action des éthers de cellulose : adsorption sur des phases anhydres et/ou hydratées, insertion dans la structure de l'hydrate, complexation d'ions de la solution interstitielle ?

I.E.2 ***Le responsable du retard : le polymère originel ou dégradé ?***

Une dégradation de l'éther de cellulose peut intervenir lors de l'hydratation du ciment. Il n'est ainsi pas trivial que le polymère originel soit directement responsable du retard d'hydratation observé [Young, 1968]. Concernant les polysaccharides, leur dégradation en milieu alcalin est abondamment étudiée pour des applications dans l'industrie papetière [Glaus et al., 1999 ; Knill et al., 2003 ; Whistler et al., 1958]. Une étude menée sur la dégradation du glucose par de l'hydroxyde de calcium à chaud, a permis l'identification d'un mélange complexe d'une cinquantaine de composés regroupant principalement des acides et des alcools [Niemelä, 1990 ; Yang et al., 1996]. Peschard a également mis en évidence des composés de type carboxylates lors de la dégradation de certains polysaccharides comme des amidons modifiés [Peschard, 2003].

Or les molécules carboxylates peuvent générer des retards d'hydratation importants. Par exemple, un mécanisme d'interaction entre les polymères possédant des groupes carboxylates et le ciment portland est proposé dans la littérature (*figure 27*) [Ohama, 1998]. Ce mécanisme repose sur la formation d'une phase organo-minérale, qui s'adsorbe à la surface des phases cimentaires ou d'un polymère réticulé (le calcium jouant le rôle d'agent pontant). La dégradation des éthers de cellulose peut donc générer des carboxylates, connus pour interagir avec les phases cimentaires et induire un ralentissement de l'hydratation. Un tel scénario d'interaction, accordant une place prépondérante à l'action des produits de dégradation de type carboxylate, mérite donc d'être examiné au cours de cette étude.

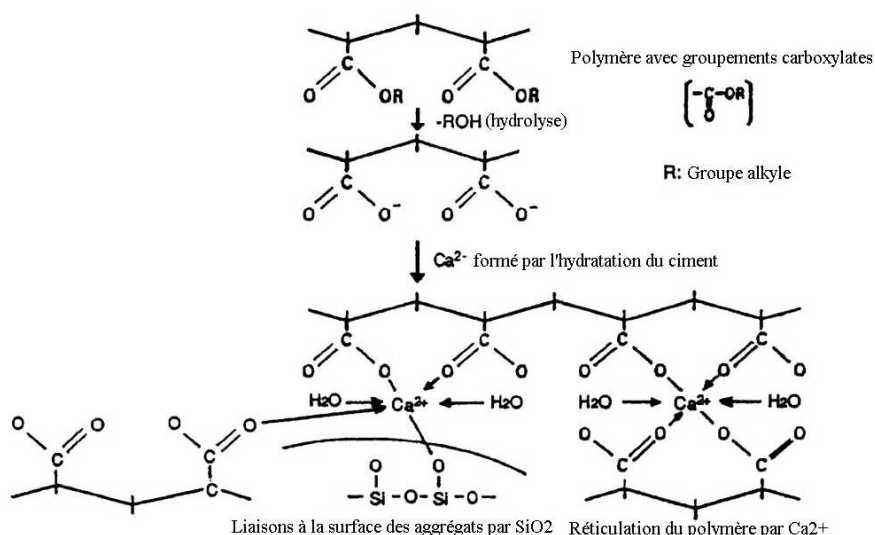


Figure 27 : Interaction carboxylate-ciment [Ohama, 1998]

I.E.3 L'origine du retard : action sur la dissolution ou la germination-croissance ?

Il est généralement admis que les retardateurs agissent soit sur la dissolution des phases anhydres [Stumm, 1997], soit sur la germination-croissance des phases hydratées (mécanismes d'interaction (d), (e), (f) et (g) *figure 26* [Jolicoeur et al., 1998]). Mais la réaction d'hydratation est une réaction pseudo-stationnaire auto-régulée (cf. paragraphe I.A.3.c). Cette auto-régulation implique que l'action directe des adjuvants sur la dissolution ou la germination-croissance, va nécessairement induire un ralentissement de l'étape non directement concernée par les interactions avec le polymère. Ainsi, il apparaît que l'un des enjeux les plus importants de cette étude consiste à déterminer l'action spécifique des éthers de cellulose sur la dissolution des différentes phases anhydres comme sur la germination-croissance des différents hydrates.

L'action de chaque polysaccharide sur la cinétique d'hydratation a été clairement mis en évidence par les travaux de Peschard. Néanmoins, aucun mécanisme n'a pu être rigoureusement démontré. La molécule d'éther de cellulose étant le polysaccharide le plus adapté à la formulation des mortiers industriels vis-à-vis de la rétention d'eau, notre étude vise à approfondir les travaux de Peschard pour déterminer un mécanisme d'interaction organo-minéral entre les éthers de cellulose et la matrice cimentaire.

Méthodologie expérimentale

II.A Suivi de l'hydratation du ciment en milieu dilué

II.A.1 *Préparation des mélanges de poudres*

Pour reproduire les conditions industrielles d'utilisation des adjuvants, les éthers de cellulose sont utilisés sous forme de poudres mélangées au ciment. Ce mélange est réalisé dans un agitateur à mouvement planétaire WAB de type TURBULA pendant 5 minutes. Les poudres de ciment adjuvanté ainsi obtenues serviront d'échantillon aussi bien pour l'étude en milieu dilué, que pour celle en milieu concentré.

II.A.2 *Conductimétrie*

Au cours de l'hydratation du ciment, des ions sont libérés lors de la dissolution des anhydres et d'autres sont consommés lors de la précipitation des hydrates. Cette évolution globale des concentrations ioniques peut être suivie par conductimétrie (cf. Annexe A.I.1). Il convient de souligner que la conductimétrie n'est pas rigoureusement une mesure directe du degré d'hydratation dans le cas du ciment. Le temps du début de la précipitation de la portlandite, déterminé par conductimétrie, est fortement dépendant du rapport massique eau sur ciment (noté E/c) utilisé. En outre, la précipitation de la portlandite rend uniquement compte de l'hydratation du C_3S . Cependant, la conductimétrie est une méthode comparative commode, tant que les concentrations relatives de tous les ingrédients sont gardées constantes et seulement si une variable est changée à la fois (par exemple la chimie de l'additif).

La régulation thermique de la réaction d'hydratation est effectuée grâce à une cellule à double enveloppe thermostatée à 25 °C. La suspension de ciment est continûment agitée à l'aide d'un barreau aimanté et d'un agitateur magnétique. Deux électrodes annulaires en acier inoxydable, intégrées à la paroi interne de la cellule, sont reliées à un conductimètre (Radiometer CDM210) pour permettre la mesure de la conductivité (*figure 28*). Un étalonnage est effectué à l'aide d'une solution de KCl à 0,1 mol.L⁻¹ (soit $\sigma = 12,88 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 25 °C). Une électrode de pH peut également être introduite dans la cellule. Elle est alors préalablement étalonnée (étalons IUPAC à 10,012 et 12,45) et reliée à un pH-mètre (Radiometer PHM220).

Le protocole consiste à préparer 100 mL de liquide d'hydratation et à l'introduire dans la cellule. Une fois la température stable, l'acquisition est lancée puis le ciment (5 g) est ajouté. En règle générale, le rapport massique liquide sur solide (noté L/s) des suspensions utilisées est égal à 20. Le liquide employé est soit de l'eau (Millipore mQ), soit une solution d'hydroxyde de calcium à 20 mmol.L⁻¹ (noté 20 mM). Deux formulations à 2 % et 0,5 % massique d'adjuvant par rapport au ciment sont le plus souvent utilisées.

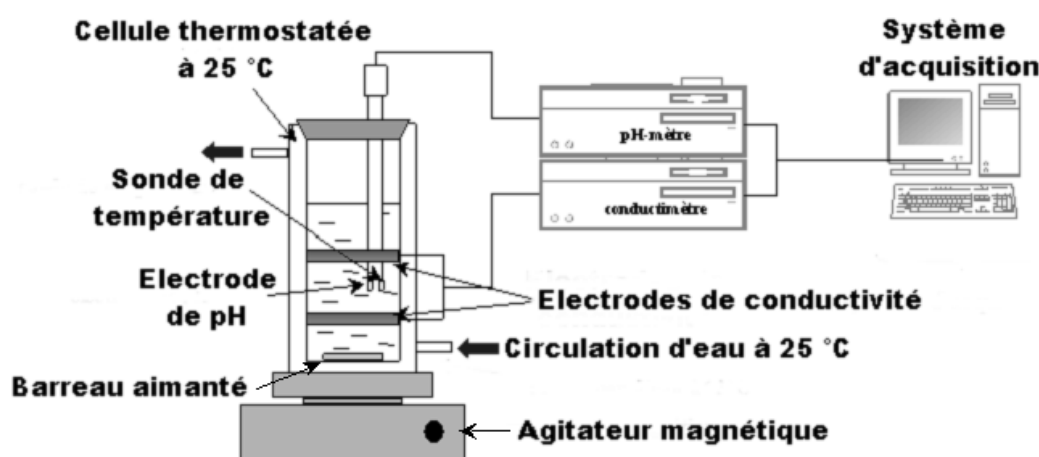


Figure 28 : Schéma du dispositif conductimétrique

Le suivi conductimétrique des suspensions de ciment représente un outil remarquable pour obtenir une vue globale du mécanisme d'hydratation du ciment. En particulier, il permet d'évaluer le retard d'hydratation d'une formulation d'adjuvant en se basant sur la précipitation massive de la portlandite comme point de repère (décrochement de conductivité caractéristique).

II.A.3 Chromatographie ionique

Contrairement à la conductimétrie qui montre une évolution globale des concentrations ioniques, la chromatographie ionique détermine l'évolution de chaque espèce ionique. La chromatographie ionique utilise des résines échangeuses d'ions. La séparation est effectuée grâce à l'interaction plus ou moins forte que les ions développent avec la résine. Cette technique est usuelle pour la séparation des anions et cations. Un supprimeur permet de diminuer la conductivité de l'éluant qui forme le bruit de fond. La conductivité de l'échantillon est alors augmentée et ses contre-ions éliminés.

Les échantillons sont prélevés dans un réacteur thermostaté à 25 °C contenant la suspension de ciment d'une analyse conductimétrique. Des prélèvements ont lieu à plusieurs échéances. Après filtration à 1 μm , le filtrat obtenu est divisé en trois tubes, puis préparé pour l'analyse suivant le protocole (*figure 29*). De plus amples détails sur l'appareillage et les conditions d'analyse sont reportés en Annexe A.I.2.

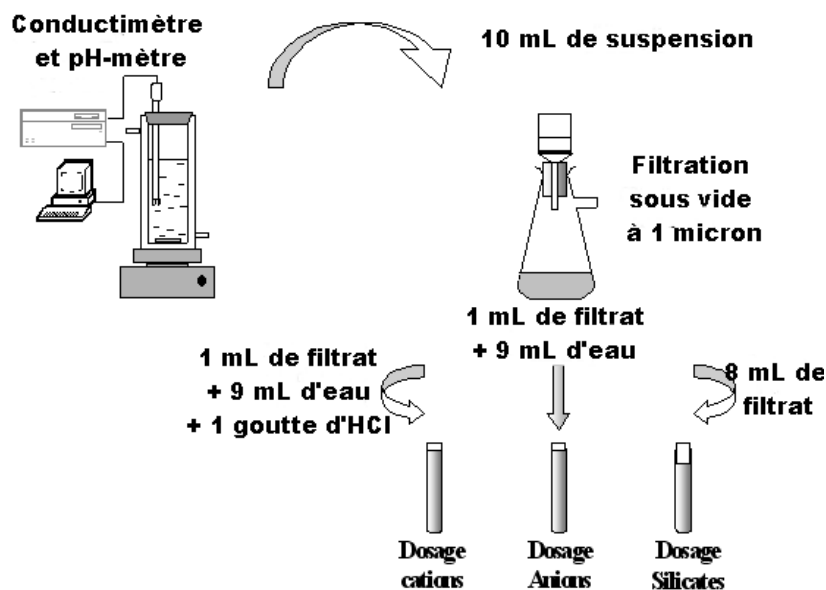


Figure 29 : Préparation des échantillons pour l'analyse en chromatographie ionique

La chromatographie ionique est une méthode complémentaire du suivi conductimétrique. Elle permet une analyse plus fine des phénomènes mis en jeu, grâce à la quantification des différentes espèces ioniques présentes en solution lors de l'hydratation des phases cimentaires.

II.B Suivi de l'hydratation en milieu concentré

II.B.1 Préparation des pâtes de ciment

Le rapport E/c utilisé est égal à 0,4. L'agitation est réalisée par un malaxeur à petite vitesse pendant 1 minute puis à grande vitesse pendant 4 minutes. La pâte est alors stockée et à l'échéance souhaitée les échantillons sont broyés, et enfin l'hydratation est stoppée par rinçage et filtration sous vide avec un mélange eau-éthanol, éthanol anhydre, puis éther. La poudre obtenue sert alors d'échantillon pour les différentes analyses.

II.B.2 Analyse thermogravimétrique

L'appareil est constitué d'une thermobalance couplée à un calorimètre différentiel à balayage (ATG-DSC 111, Setaram). Les analyses sont réalisées sous argon sur une masse d'échantillon d'environ 15 mg. Le principe consiste à enregistrer les pertes de masse, ainsi que les transformations endothermiques et exothermiques au cours d'une élévation de la température de 20 à 800 °C à 10 °C.min⁻¹. Les phénomènes endothermiques correspondent à des pertes d'eau libre, d'eau liée, ou à une décarbonatation. Cette technique permet de suivre la formation des phases amorphes ou mal cristallisées. Cependant, seules les teneurs en CH et CaCO₃ sont déterminées avec précision. Le logiciel Setaram[®] permet de quantifier les pertes d'eau de CH, ainsi que le départ de CO₂ issu de la décomposition de CaCO₃. Les pourcentages massiques de portlandite et de carbonate de calcium sont calculés à partir des formules suivantes (*équation 7*) [Silva et al., 2002]. $Q \% CH$, $Q \% CaCO_3$, $Q \% H_2O$ et $Q \% CO_2$ représentent respectivement la perte de masse en % de portlandite, de CaCO₃, d'eau et de CO₂. M_{CH} , M_{CaCO_3} , M_{H_2O} , M_{CO_2} correspondant aux masses molaires de la portlandite, de CaCO₃, d'eau et de CO₂.

$$Q \% CH = \frac{Q \% H_2O}{M_{H_2O}} \times M_{CH} \quad \text{et} \quad Q \% CaCO_3 = \frac{Q \% CO_2}{M_{CO_2}} \times M_{CaCO_3}$$

Equation 7 : Quantification de la teneur en CH et CaCO₃ par ATG-DSC

L'analyse thermique nous permet de disposer d'un outil de quantification de la portlandite et de CaCO₃, ainsi que d'un suivi qualitatif de la formation du C-S-H et de l'ettringite.

II.B.3 Microcalorimétrie isotherme

Un calorimètre différentiel de type Calvet est utilisé (Setaram C 80). Il est constitué de fluxmètres semi-conducteurs. L'écran thermorégulé permet de travailler de manière isotherme (25 °C). Cette technique permet de suivre la chaleur dégagée au cours de l'hydratation du ciment.

Pour améliorer la reproductibilité, la méthode retenue consiste à introduire l'échantillon de pâte de ciment après un mélange externe [Sauvat et al., 1999; Bensted, 1974]. Bien entendu, le pic de mouillage n'est pas observable dans ces conditions [Ramachadran et al., 1992]. Le dispositif originel est modifié pour limiter le déséquilibre thermique lors de l'introduction de l'échantillon (*figure 30*). Toutes les pièces en contact avec les fluxmètres sont fixées dans le calorimètre.

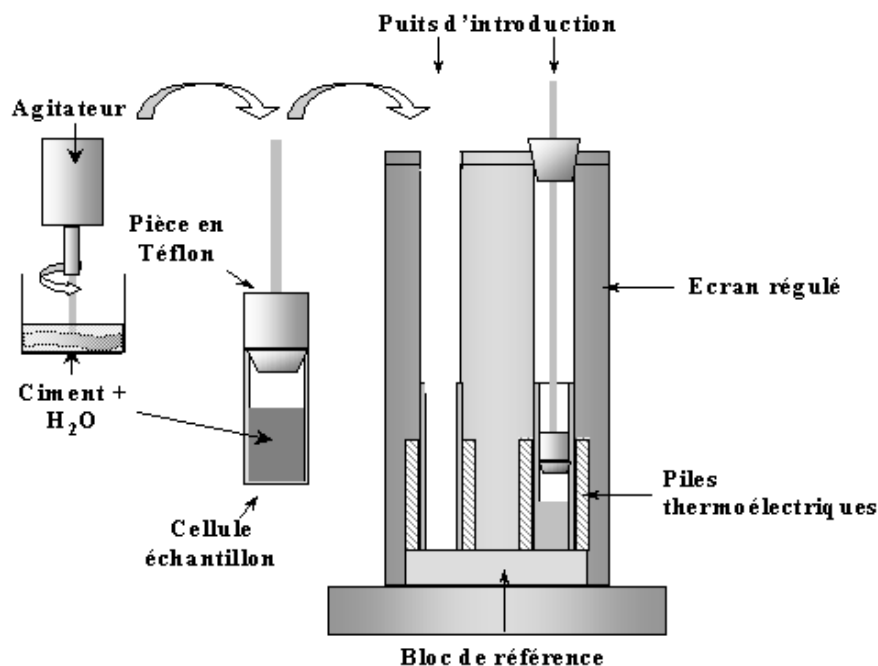


Figure 30 : Schéma du calorimètre et de la préparation de l'échantillon

La micro-calorimétrie isotherme est à l'étude en milieu concentré, ce que la conductimétrie est à l'étude en milieu dilué. En effet, l'évolution du signal calorimétrique nous permet d'évaluer globalement le retard d'hydratation induit par un adjuvant.

II.B.4 Diffractométrie des rayons X

La diffractométrie des rayons X est utilisée pour compléter l'étude sur pâte de ciment. L'algorithme de Rietveld ajuste un diagramme de diffraction théorique au diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales (fonction de résolution du diffractomètre), les paramètres structuraux (paramètres de maille, position atomique et paramètres de déplacement) et microstructuraux (taille et déformation des cristallites) de l'échantillon. L'affinement est basé sur la minimisation par la méthode des moindres carrés du résidu (fonction χ).

Une analyse quantitative est possible par diffraction des rayons X dans le cas d'un ciment anhydre. Les phases majoritaires de C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF sont quantifiées par la méthode de Rietveld à l'aide du logiciel Siroquant 2.5. Par contre cette quantification demeure extrêmement délicate pour le ciment hydraté, le C-S-H n'étant généralement pas suffisamment cristallisé pour être identifié sur le diffractogramme.

La *figure 31* représente les diffractogrammes obtenus sur un ciment anhydre et hydraté pendant 24 heures. Logiquement, il apparaît que les teneurs en phases silicates anhydres (C_3S) et en gypse diminuent pour former de la portlandite et de l'ettringite.

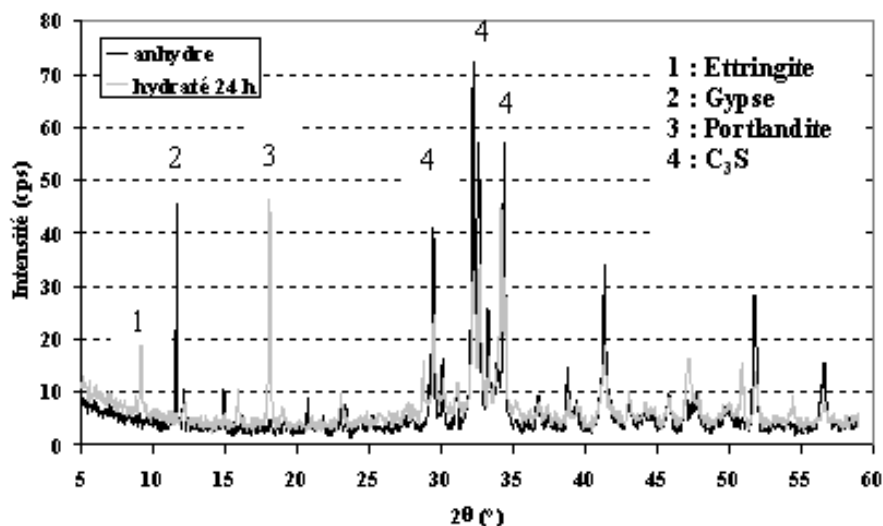


Figure 31 : Diffractogramme du ciment anhydre et hydraté pendant 24 heures

II.C Techniques d'analyse structurale des adjuvants

II.C.1 Spectrométrie infra-rouge à transformée de fourier (IRTF)

L'analyse par spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une méthode essentiellement qualitative, permettant d'obtenir des informations structurales sur des composés organiques comme les éthers de cellulose [Crössmann et al., 1974]. Cette technique permet de reconstituer la nature chimique d'un produit par identification de certaines bandes d'absorption d'un spectre, correspondant à un mode de vibration d'une liaison chimique particulière. Par ailleurs, cette technique a également été utilisée pour mettre en évidence la présence de portlandite et de C-S-H dans un échantillon de ciment hydraté.

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier (cf. Annexe A.II.2) muni d'un accessoire de réflexion diffuse (modèle Harrick). Mais nous avons également travaillé dans certains cas en réflexion totale atténuée (mode ATR). L'intérêt de travailler avec cette méthode est de s'affranchir du phénomène de dilution dans le KBr. Un exemple de spectre IRTF obtenu sur des éthers de cellulose est représenté sur la *figure 32*.

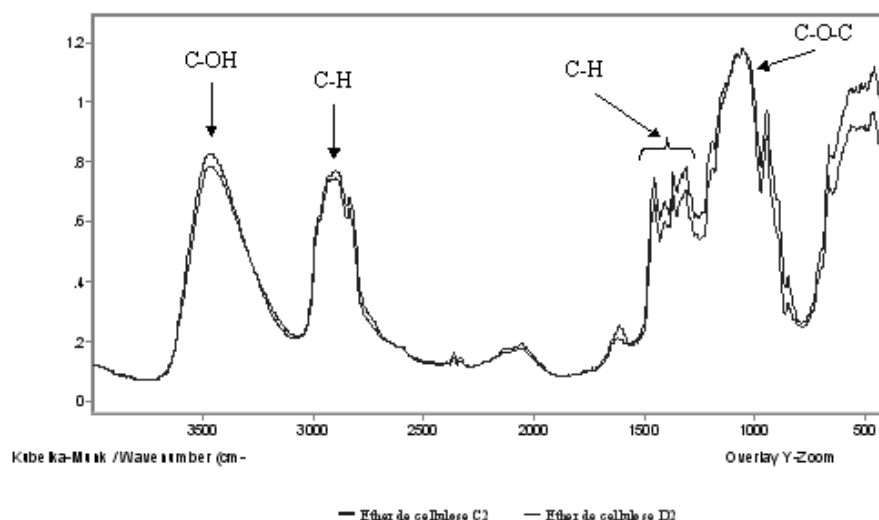


Figure 32 : Spectre IRTF des éthers de cellulose C2 et D2

L'étude par spectrométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier permet d'identifier et de comparer les fonctions chimiques présentes dans les adjuvants étudiés.

II.C.2 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Cette technique permet de déterminer la distribution et la masse moléculaire moyenne des polymères dont les éthers de cellulose [Clasen et al., 2001]. La Chromatographie d'Exclusion Stérique (notée SEC) consiste à injecter des molécules solubilisées du soluté dans une colonne formant la phase stationnaire (généralement un polymère poreux non imprégné). À l'intérieur de la colonne, les molécules solubilisées du soluté peuvent plus ou moins pénétrer en fonction de leur taille et seront donc plus ou moins retenues par la phase stationnaire. Le principe, le protocole et l'appareillage sont décrits en Annexe A.II.2.

L'information donnée par la SEC concerne la variation de la concentration en polymère dans l'éluant en fonction du temps d'élution (ou du volume d'élution car le débit reste constant). La courbe de distribution des masses molaires de l'échantillon est alors construite, et permet le calcul des masses moléculaires moyennes en nombre \overline{M}_n et en poids \overline{M}_p de chaque échantillon (*équation 8*). Les masses moléculaires sont définies à l'aide de N_i qui est la fraction molaire d'espèces qui ont une masse molaire M_i , et de h_i la réponse du détecteur proportionnelle à la concentration du polymère élué et donc au produit $N_i \times M_i$.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i \frac{h_i}{M_i}} \quad \overline{M}_p = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i}{\sum_i h_i} \quad I_p = \frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_n}$$

Equation 8 : Calcul de \overline{M}_n , de \overline{M}_p et de l'indice de polydispersité I_p

Il convient préalablement d'établir la correspondance entre le temps d'élution des chaînes polymères et leur masse moléculaire. L'étalonnage consiste à relever le temps d'élution d'une gamme d'étalons de structure chimique proche des échantillons d'éther de cellulose, mais de masses molaires différentes et connues. L'étalonnage est effectué avec huit polymaltotrioses (étalons Shodex[®] P-82) qui sont des polysaccharides linéaires. Les étalons couvrent une large gamme de masses moléculaires allant de 5 800 à 788 000 daltons (correspondant à des temps d'élution de 12,8 à 17,4 minutes avec cet appareillage).

La Chromatographie d'Exclusion Stérique permet donc d'établir avec une grande précision les masses moléculaires des différents éthers de cellulose étudiés.

II.C.3 *Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Py-CPG-SM)*

L'appareillage est décrit en Annexe A.II.2. L'identification est réalisée grâce à un spectromètre de masse. Sous l'action de 2 champs électriques orthogonaux variables, les ions sont triés selon le rapport m/z . Les spectres de masse représentent alors l'intensité détectée en fonction de ce rapport. Les dissociations des molécules, sous l'effet du bombardement électronique, sont caractéristiques de leur structure. Un spectre de masse représente "l'empreinte digitale" d'une molécule unique. L'identification des molécules est possible par comparaison du spectre de masse avec une banque de spectres (CLASS 5000).

Un protocole pour l'identification et la quantification des produits de dégradation a été mis au point. La fabrication de la pulpe à papier, par attaque chimique de la cellulose à la soude, génère un grand nombre d'hydroxy-acides et d'acides organiques. Le ciment étant fortement alcalin, une dégradation analogue des éthers de cellulose est envisageable. L'identification des produits de dégradation a donc été adaptée à partir d'une méthode utilisée pour l'analyse des liqueurs de kraft dans l'industrie papetière [Alen et al., 1984]. La dégradation des adjuvants cellulosesiques a lieu dans une solution d'hydroxyde de calcium à 1 g.L^{-1} , à une température de 25°C durant 12 heures (100 mL de solution d'hydroxyde de calcium et 0,5 g d'adjuvant). L'étape de dégradation achevée, une filtration sous $1 \mu\text{m}$ et une centrifugation à $3\,500 \text{ tr.min}^{-1}$ sont réalisées. Cette centrifugation permet d'éliminer, une première fois, une partie du polymère polysaccharidique natif non dégradé. Celui-ci se présente sous forme de "gel" au fond du tube après centrifugation.

Un volume de 50 mL de surnageant est évaporé à sec à l'aide d'un évaporateur rotatif. Cette évaporation s'accompagne d'étapes de centrifugation à $10\,000 \text{ tr.min}^{-1}$. Le polymère non dégradé rend la liqueur obtenue extrêmement visqueuse en cours d'évaporation. L'évaporation est donc impossible sans centrifugation. Après évaporation à sec, le résidu est dissout dans un volume de 2 mL d'eau déionisée. Cette dilution dans un volume d'eau connu permettra de remonter à la concentration des produits de dégradation.

Un volume de 0,5 mL de cette liqueur est introduit dans une colonne échangeuse d'ions NH_4^+ (résine IRC50, HCl 0,01 M et activation avec NH_4OH 1 M) afin d'éviter la lactonisation des différents produits de dégradation [Alen et al., 1984]. La cyclisation des molécules par trans-esterification est ainsi évitée, permettant une identification plus aisée par CPG-SM. L'échantillon est alors élué avec 15 mL d'eau à un débit d'une goutte par seconde, puis de nouveau évaporé à sec. Une étape de centrifugation peut encore être nécessaire en cours d'évaporation, si la liqueur obtenue est trop visqueuse. Une fois le résidu sec obtenu, un volume de 0,6 mL d'une solution d'étalon interne de xylitol à 0,1 g.L⁻¹ est introduit. Pour éliminer toute trace d'eau, un séchage est ensuite réalisé sur P_2O_5 sous vide durant deux heures. Pour l'identification par CPG-SM, les fonctions hydroxyle présentes sur les produits de dégradation sont transformées en fonctions triméthyle silyle éthers. Cette réaction est réalisée par introduction, sous flux d'azote, de 0,9 mL de pyridine et de 0,1 mL de BSTFA (N,O,bis(triméthyle silyle) trifluoroacétamide) contenant 1 % de TMCS (triméthyle chlorosilane). Cette méthode permet de rendre volatiles les molécules qui le sont peu. Après agitation durant 4 heures, un volume de 1,5 mL est injecté et analysé par CPG-SM. L'ensemble des étapes de ce protocole est récapitulé sur la *figure 33*.

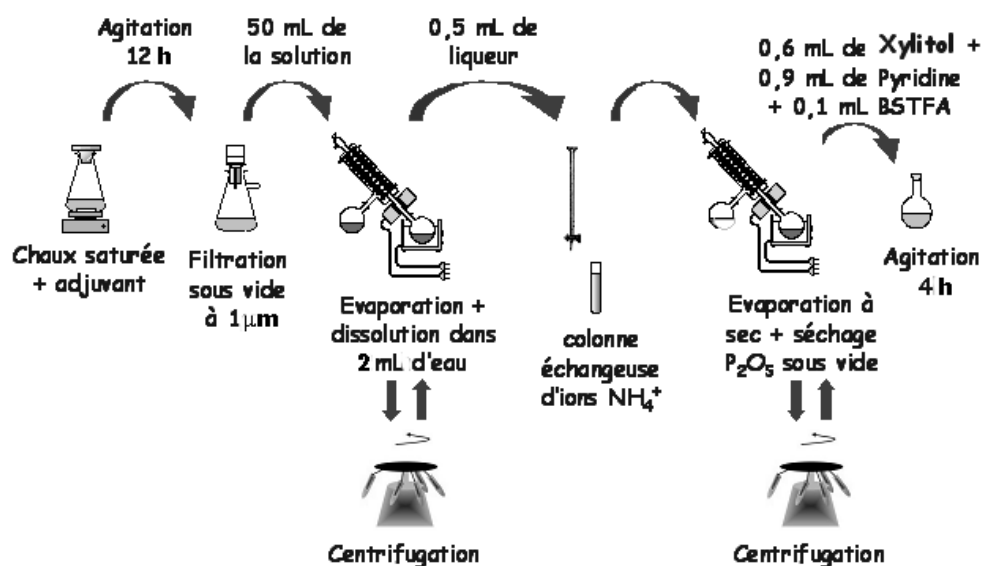


Figure 33 : Préparation des échantillons pour analyse par CPG-SM

La Py-CPG-SM sera principalement utilisée pour identifier et quantifier les différents produits de dégradation des éthers de cellulose soumis à un milieu alcalin.

II.D Mesure d'adsorption des éthers de cellulose sur des phases cimentaires

Pour des applications notamment en microbiologie [Urbani et al., 2005], une méthode de dosage des polysaccharides a été développée [Pawlik, 2005; Cuesta et al., 2003]. Le principe de cette méthode est un dosage colorimétrique par spectrométrie ultra-violet. En effet, en présence de solutions de phénol et d'acide sulfurique, une solution de polysaccharide présente un pic d'absorption à 490 nm. À partir de ces protocoles, une méthode de dosage adaptée aux molécules d'éther de cellulose a été élaborée (cf. Annexe A.III).

Pour mesurer l'adsorption des éthers de cellulose sur les phases cimentaires, l'éther de cellulose est mis en contact avec une phase minérale dans une solution thermostatée à 25 °C. Après deux heures d'agitation, 5 mL de suspension sont prélevées puis centrifugées. La concentration en éther de cellulose dans le surnageant est alors déterminée grâce à la méthode de dosage mise au point. Les rapports liquide sur solide, mais également polymère sur phase minérale, sont les mêmes que ceux utilisés pour les expériences de conductimétrie (à savoir $L/s = 20$ et P/c compris entre 0,5 et 2 %). En effet, les conditions d'adsorption des polymères sont volontairement similaires à celles pouvant avoir lieu lors des suivis conductimétriques. Les seules données existantes dans la littérature, à propos de l'adsorption des éthers de cellulose sur des phases cimentaires, ont été obtenues à partir de mesures chromatographiques [Mueller et al., 2005]. La comparaison des résultats d'adsorption des éthers de cellulose générés par Mueller confirme la pertinence de nos mesures d'adsorption.

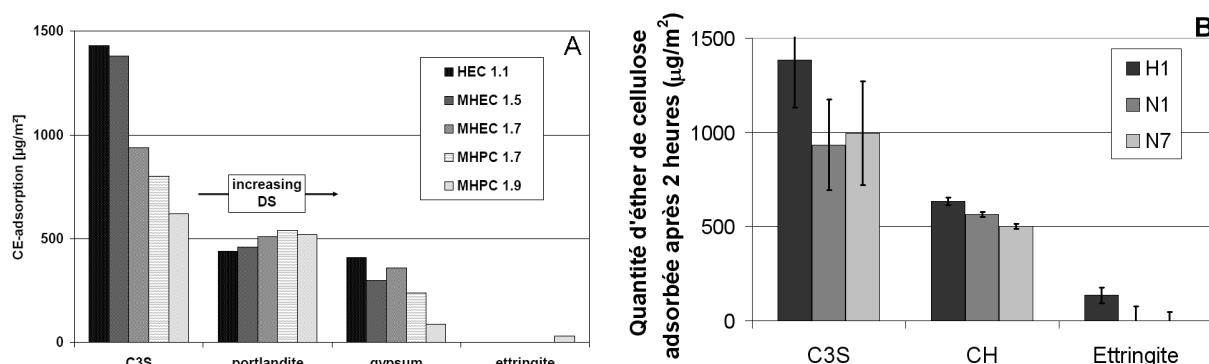


Figure 34 : Comparaison des mesures d'adsorption effectuées par Mueller (A) et Pourchez (B)

II.E Observations microscopiques

II.E.1 *Microscopie à force atomique*

Des travaux récents ont montré les potentialités très intéressantes de la microscopie à force atomique pour l'étude de la germination-croissance des silicates de calcium hydratés [Nicoleau, 2004; Plassard, 2005]. Cet outil est très performant mais présente le désavantage de nécessiter un savoir-faire et un investissement en temps considérable. Ainsi, des observations par microscopie à force atomique ont été entreprises très ponctuellement, pour valider ou infirmer des hypothèses précises d'action des éthers de cellulose sur la germination-croissance des C-S-H.

Notre protocole s'appuie sur les travaux menés par Plassard [Plassard, 2005]. L'échantillon est un comprimé de C_3S fritté puis poli pour avoir une rugosité moyenne de surface très faible (au plus de l'ordre de 5 nm). L'appareillage utilisé est un Nanoscope III A (Digital Instrument). L'hydratation *in situ* du comprimé de C_3S par une solution d'hydroxyde de calcium est réalisée dans une cellule en milieu liquide. La pointe en nitrure de silicium généralement utilisée en mode contact présente une constante de raideur de $0,06 \text{ N.m}^{-1}$. Le principe de fonctionnement et les détails expérimentaux sont rappelés en Annexe A.IV.1.

II.E.2 *Observation des molécules avec un marqueur fluorescent*

Pour observer la répartition de l'éther de cellulose dans les structures minérales, les polymères sont préalablement marqués. Pour ce faire, l'isothiocyanate de fluorescéine (noté FITC) est utilisé. Ce marqueur fluorescent est usuellement employé en biologie pour marquer les protéines.

Cette technique a déjà été utilisée avec succès pour visualiser les films d'éthers de cellulose dans des systèmes minéraux [Jenni et al., 2005]. Le protocole de marquage des éthers de cellulose a donc été adapté d'après un protocole déjà existant [Jenni et al., 2003]. Les différentes étapes permettant la synthèse du polymère marqué sont reportées en Annexe A.IV.2. Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope muni d'un brûleur à vapeur de mercure (Leica LEITZ DMRB) qui nous sert de source lumineuse pour exciter les marqueurs fluorescents greffés sur la molécule d'éther de cellulose.

II.F Essais sur les mortiers

II.F.1 Formulation d'un mortier modèle

Un mortier de formulation commune aux études du CEReM est utilisée. La composition de cette formulation ainsi que les proportions utilisées expérimentalement pour les gâchées sont rappelées dans le *tableau 5*.

Tableau 5 : Formulation du mortier CEReM

Composant	Ciment	Sable ³	CaCO ₃ ⁴	Ether de cellulose	Eau mQ (Millipore®)
formulation	300 kg.m ⁻³	650 kg.m ⁻³	50 kg.m ⁻³	5 kg.m ⁻³	300 L.kg ⁻¹ .m ⁻³
% massique du mélange sec	30 %	65 %	5 %	0,27 % ⁵	30 %
proportion d'une gâchée	460,5	998 g	77 g	4,15 g	460,5 g

II.F.2 Rétention d'eau

La principale propriété que confère un éther de cellulose à un mortier est la rétention d'eau. Deux essais normalisés sont utilisés pour rendre compte de cette capacité du mortier à ne pas perdre son eau de gâchage lorsqu'il est confronté à la succion exercée par un support. Le premier essai [ASTM, 2003] consiste à appliquer une dépression de 50 mm de mercure durant 15 minutes sur un mortier dont le taux de gâchage est connu (*figure 35*). La rétention s'exprime alors grâce à la relation de l'équation 9 (avec R le pourcentage de rétention, E la masse d'eau de gâchage et e la masse d'eau perdue). Le second essai normalisé [DIN, 2000] consiste à mesurer la perte d'eau d'un mortier en contact avec un papier filtre durant 5 minutes. La *figure 36* décrit les principales étapes de cette méthode.

$$R = 100 \times \frac{E - e}{E}$$

Equation 9 : Calcul de la capacité de rétention d'eau d'un mortier

³ DU 0.1/0.35 Sifrac®

⁴ filler BL 200 Omya®

⁵ en addition de la masse sèche, *i.e.* ciment + sable + filler

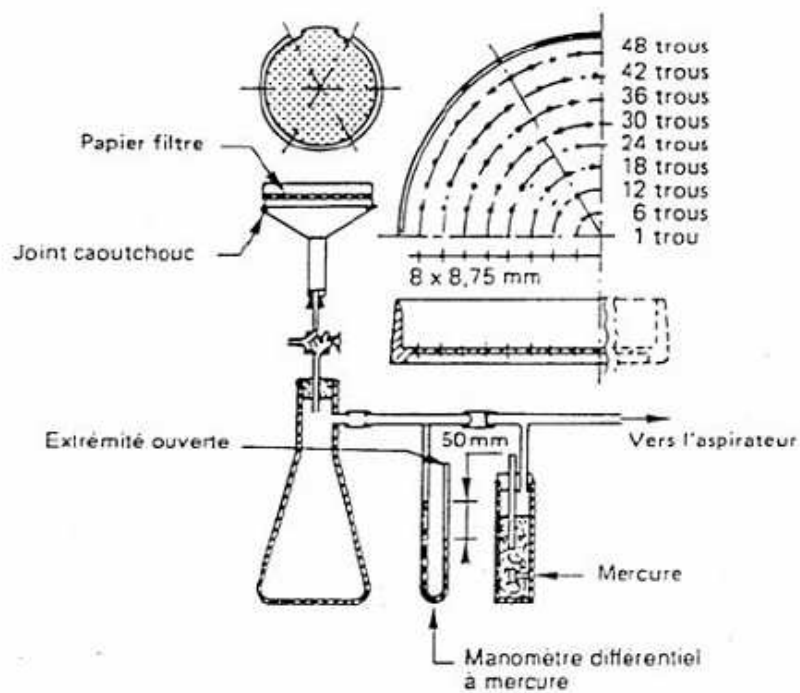


Figure 35 : Principe de l'essai de rétention d'eau ASTM C91

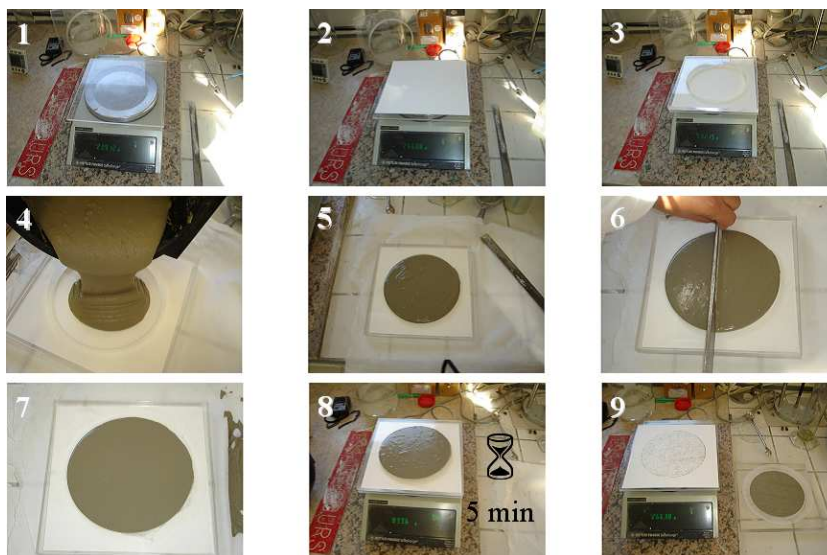


Figure 36 : Etapes de l'essai de rétention d'eau DIN 18555

L'essai de rétention d'eau permet d'évaluer si l'enduit est conforme à la classification MERUC [CSTB, 1993]. La rétention d'eau est ainsi le premier essai que doivent satisfaire les formulations de mortier contenant un éther de cellulose.

II.F.3 Absorption d'eau par capillarité

Cet essai est préconisé dans le certificat CSTBat des enduits monocouches d'imperméabilisation [CSTB, 1993; 1982]. L'absorption d'eau par capillarité est effectuée dans une enceinte à 23 ± 2 °C et 90 ± 5 % HR sur 3 éprouvettes $4 \times 4 \times 16$ cm après 28 jours de conservation à 23 ± 2 °C et 50 ± 5 % HR. Le principe est d'immerger la base des éprouvettes, la plus grande dimension en position verticale, sur une hauteur d'eau (à 23 °C environ) de 5 mm. La mesure de la prise de poids durant 24 heures est ensuite réalisée. La courbe de remontée capillaire est obtenue en traçant $\frac{M}{S}$ en fonction de \sqrt{t} (avec t le temps en minutes, M la masse en grammes et S la section en cm²). Le coefficient de capillarité est égale à la pente de la droite passant par les points représentatifs des mesures entre 10 et 90 minutes.

II.F.4 Perméabilité à l'eau liquide et à la vapeur d'eau

Les différents essais de perméabilité sont effectués sur 3 éprouvettes de 1 cm d'épaisseur et d'au moins 75 cm² de surface utile après 28 jours de conservation à 23 ± 2 °C et 50 ± 5 % HR [CSTB, 1993; 1982]. Pour la perméabilité à l'eau liquide, chaque éprouvette est placée pendant 24 heures dans un montage permettant de maintenir une hauteur d'eau de 100 mm au dessus de la surface de l'éprouvette et de mesurer la quantité d'eau nécessaire pour maintenir ce niveau constant (*figure 37*). Les résultats sont tracés en reportant la courbe d'alimentation en eau du dispositif en fonction du temps.

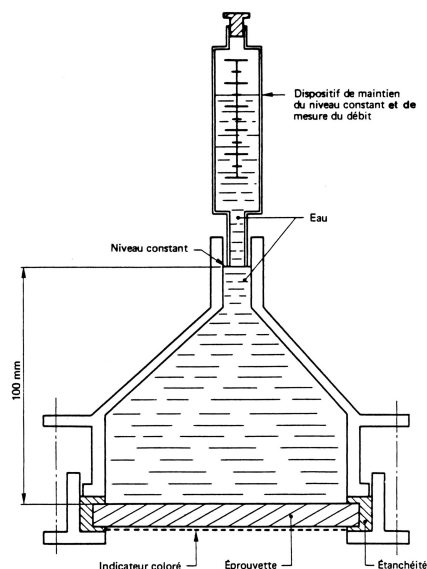


Figure 37 : Dispositif de mesure de la perméabilité à l'eau sous pression

Pour la perméabilité à la vapeur d'eau, chaque éprouvette est disposée sur une coupelle contenant un dessicant, ici 50 g de chlorure de calcium (*figure 38*). Après s'être assuré de l'étanchéité du dispositif, les coupelles sont portées dans l'ambiance 23 °C et 90 % HR. Les coupelles sont alors pesées régulièrement jusqu'à atteindre une proportionnalité entre l'augmentation du poids de l'éprouvette et le temps.

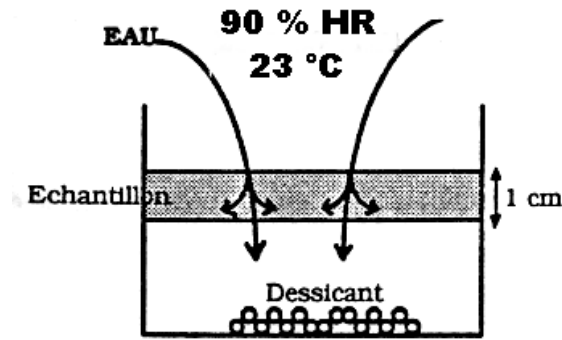


Figure 38 : Dispositif de mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau dit de "la coupelle sèche"

Le coefficient de transport global, usuellement appelé "perméabilité à la vapeur de l'enduit" ou perméance (noté Π), est donné par l'équation 10 avec A le coefficient de proportionnalité entre l'augmentation de poids de l'éprouvette et le temps (en kg.s^{-1}), ΔP le gradient de pression de vapeur imposé (en Pa), e l'épaisseur de l'éprouvette (en m) et S la surface de l'éprouvette traversée par le flux de vapeur (en m^2).

$$\Pi = \frac{A \times e}{S \times \Delta P}$$

Equation 10 : Expression de la perméabilité d'un enduit à la vapeur d'eau

II.F.5 Méthodes de rhéologie

La partie rhéologie a été réalisée par Tania GOTO au laboratoire PPMD de l'ESPCI. Le rhéomètre utilisé est le Texas Instrument AR 1000. Ce rhéomètre possède des capteurs de couples très sensibles et une géométrie hélicoïdale. La mesure du seuil d'écoulement est évaluée grâce aux rhéogrammes représentant la contrainte en fonction du taux de cisaillement obtenus en imposant à la pâte une rampe de contrainte croissante [Goto, 2006].

Deuxième partie

MÉCANISME DE RETARD D'HYDRATATION

Influence des paramètres moléculaires sur la cinétique d'hydratation

Quel est l'impact des paramètres moléculaires des éthers de cellulose sur la cinétique d'hydratation du ciment ? Très peu d'études ont été menées sur ce sujet. L'objectif de ce chapitre est ainsi de déterminer les liens existants entre la structure moléculaire des adjuvants et le retard d'hydratation. Pour introduire ce travail et le situer dans son contexte, examinons brièvement deux études qui donnent un bon aperçu des résultats disponibles dans la littérature, mais également de leurs limites.

La première étude concerne l'influence d'un MHEC sur l'hydratation d'un mortier [Schwarz et al., 1997]. Les paramètres structuraux du MHEC étudié ne sont pas mentionnés dans l'article. Ces auteurs, après avoir définies des périodes "initiale" et "finale" de prise, montrent que le MHEC prolonge considérablement les dites périodes "initiale" et "finale" de prise. Une baisse significative de la résistance à la compression à 1, 2, 7 et 28 jours est également imputée au MHEC.

Enfin, cette étude montre que la durée de la phase dite "dormante" du C_3S est nettement plus importante pour les mortiers adjuvantés avec des éthers de cellulose. En revanche, rien de comparable n'est décelé concernant le C_3A . Finalement, un mécanisme d'adsorption du MHEC sur le C_3S et la portlandite est proposé. Toutefois, ce mécanisme ne peut décrire l'influence des paramètres moléculaires, car l'étude repose sur un seul adjuvant dont la structure est inconnue.

D'autres travaux portent sur l'étude par calorimétrie de l'influence d'un HEC sur l'hydratation du ciment [Silva et al., 2004]. L'étude repose sur un seul adjuvant, dont les paramètres moléculaires ne sont pas communiqués. Les suivis calorimétriques des pâtes de ciment adjuvanté montrent une extension de la période d'induction et une diminution du flux de chaleur durant les premières heures d'hydratation. Cet effet est attribué à l'augmentation de la viscosité de l'eau de gâchage, entravant la mobilité ionique et abaissant les vitesses de dissolution des phases anhydres mais également la précipitation des phases hydratées. Au regard de la relation existant entre masse moléculaire et viscosité, le mécanisme avancé considère ainsi, implicitement, que la masse moléculaire est un paramètre très influent sur le retard d'hydratation.

Dans ce contexte, l'étude menée dans ce chapitre apparaît originale. Dans la bibliographie, les études sont menées sur un très faible nombre de molécules, dont la structure moléculaire est rarement communiquée. Ainsi, l'influence des paramètres structuraux sur le ralentissement de l'hydratation demeure mal élucidée. L'atout de cette étude est donc de réunir un large panel comprenant 31 molécules parfaitement définies (cf. Annexe B). Il devient alors possible de comparer le ralentissement induit par des groupes de molécules dont un seul paramètre varie (masse moléculaire ou degré de substitution).

III.A Influence des paramètres structuraux des HEC sur la cinétique d'hydratation

III.A.1 Données cinétiques

L'hydratation d'un ciment gris est suivie par conductimétrie avec deux formulations à 0,5 % et 2 % massique d'adjuvant par rapport au ciment. La précipitation de la portlandite est un marqueur cinétique simple qui sera utilisée comme point de repère pour évaluer le ralentissement de l'hydratation des phases silicates. Cette précipitation provoque un décrochement caractéristique sur le suivi conductimétrique qui permet de déterminer le temps de précipitation de la portlandite. Les expériences sont réalisées dans l'eau, mais également dans une solution d'hydroxyde de calcium à 20 mM pour se placer dans des conditions de germination de C-S-H similaires à celles obtenues en pâte de ciment.

Les effets ralentisseurs de la précipitation de la portlandite obtenus dans l'eau sont assez importants. Pour les formulations à 2 % S1, S2 et S4 (la structure de ces molécules est récapitulée dans le *tableau 7*), la précipitation de la portlandite intervient respectivement à 530, 440 et 345 minutes, contre 230 minutes pour le ciment non adjuvanté (*figure 39*). En outre, la pente conductimétrique (correspondant à la partie linéaire avant la précipitation de la portlandite) est considérablement réduite en présence d'adjuvant HEC.

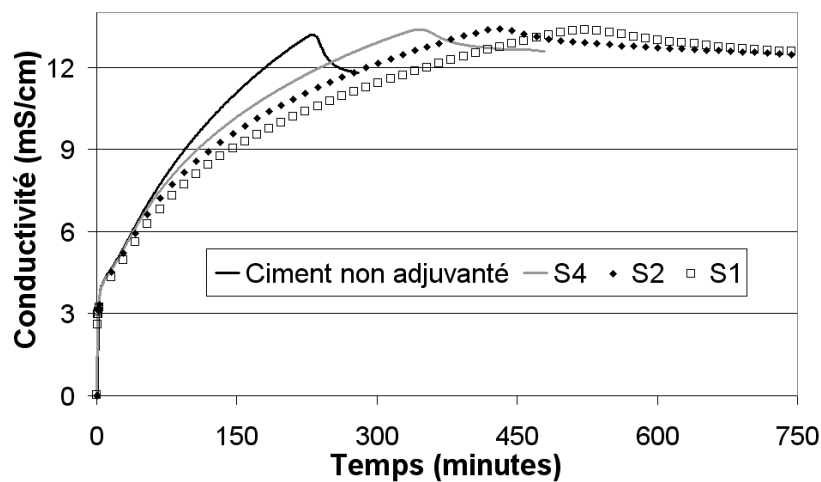


Figure 39 : Suivi conductimétrique d'une hydratation dans l'eau avec $P/C = 2\%$

Ainsi, en comparaison avec le ciment non adjuvanté hydraté dans les mêmes conditions, le ralentissement de la précipitation de la portlandite peut s'élever à plusieurs heures en présence d'adjuvant HEC. Le classement des molécules induisant un effet ralentisseur croissant, donnent des résultats équivalents pour les deux formulations à 2 % et 0,5 % (*figure 40*).

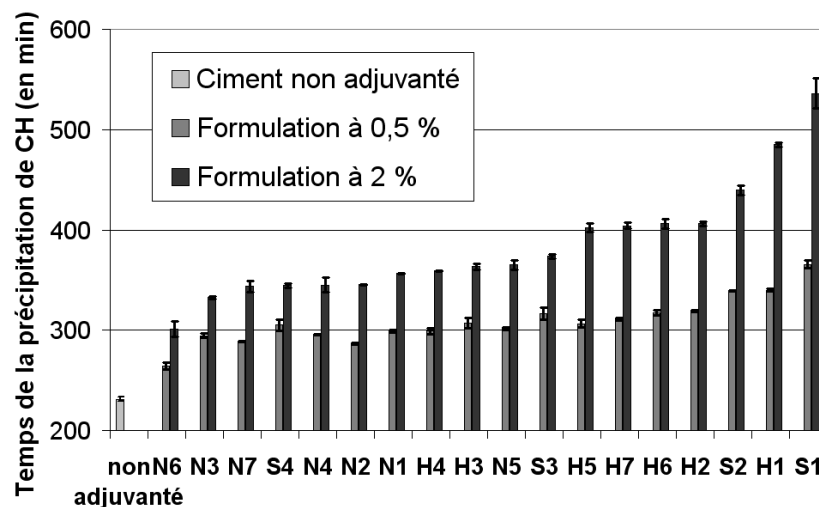


Figure 40 : Retard de précipitation de CH pour les HEC avec une hydratation dans l'eau

Le retard de précipitation de la portlandite constaté dans une solution d'hydroxyde de calcium (*figure 41*) est plus important que celui obtenu dans l'eau (*figure 40*). Par exemple, le temps de précipitation de la portlandite le plus élevé (obtenu pour la formulation 2 % S1) est de 540 minutes dans l'eau contre 1050 minutes dans une solution d'hydroxyde de calcium.

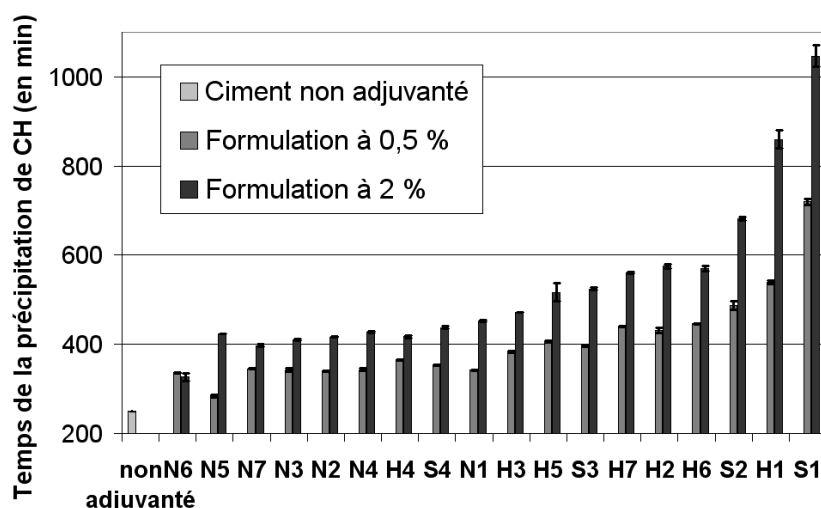


Figure 41 : Retard de précipitation de CH pour les HEC avec une hydratation dans une solution d'hydroxyde de calcium à 20 mM

L'action de l'adjuvant sur la cinétique d'hydratation dans une solution d'hydroxyde de calcium se traduit par une diminution de la pente conductimétrique (*figure 42*).

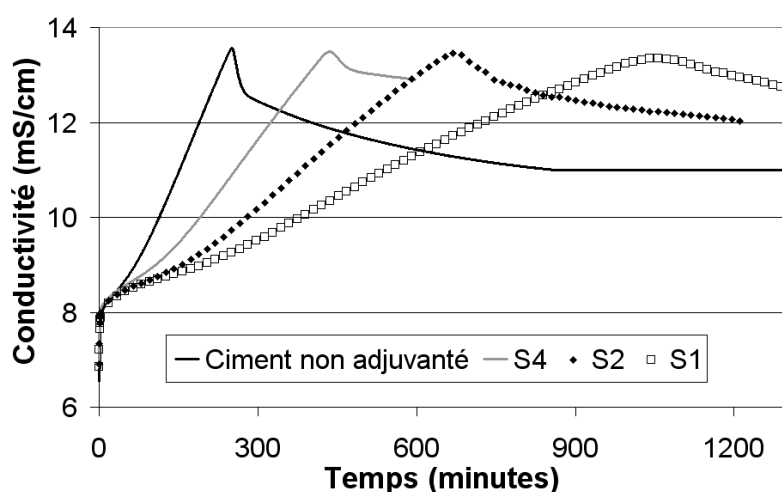


Figure 42 : Suivi conductimétrique dans une solution d'hydroxyde de calcium à 20mM avec $P/C = 2 \%$

Pour mieux visualiser l'effet des différents paramètres moléculaires en fonction des conditions d'hydratation, le retard est exprimé en pourcentage d'augmentation du temps de précipitation de la portlandite par rapport à la suspension non adjuvantée. Les résultats cinétiques de l'ensemble des adjuvants HEC sont récapitulés dans l'Annexe C.

III.A.2 Influence de \overline{M}_p sur la précipitation de CH

Une caractérisation des molécules est réalisée pour quantifier les paramètres structuraux : degrés de substitution et masse moléculaire (Annexe B). La gamme d'adjuvants HEC étudiée se compose de 18 molécules commerciales ou synthétisées à l'échelle du kilogramme spécifiquement pour cette étude. Deux panels de 7 et 6 adjuvants, présentant uniquement une variation de masse moléculaire, sont ainsi mis en évidence (*tableau 6*).

Tableau 6 : Panels de HEC présentant uniquement une variation de \overline{M}_p

Adjuvant HEC	\overline{M}_p en daltons	% EOOH (MS)
H1	175 000	48,5 (2,0)
H2	250 000	48,5 (2,0)
H3	1 300 000	48,5 (2,0)
H4	1 350 000	48,5 (2,0)
H5	1 400 000	48,5 (2,0)
H6	1 475 000	48,5 (2,0)
H7	1 525 000	48,5 (2,0)
N1	175 000	56 (2,5)
N2	600 000	56 (2,5)
N4	900 000	56 (2,5)
N7	1 335 000	56 (2,5)
N3	2 600 000	56 (2,5)
N6	2 775 000	56 (2,5)

La méthodologie adoptée consiste à comparer les retards d'hydratation sur des molécules présentant une même structure chimique (même nombre et nature de groupement greffé) ainsi qu'une variation parfaitement définie de masse moléculaire. Pour évaluer l'influence de chaque paramètre, il sera implicitement admis que la masse moléculaire et le degré de substitution sont des paramètres indépendants vis à vis du ralentissement de l'hydratation. Bien qu'assez grossière, cette approximation s'avère nécessaire pour réaliser une première approche de l'influence des paramètres moléculaires sur la cinétique d'hydratation.

Les expériences de conductimétrie menées dans l'eau et dans une solution d'hydroxyde de calcium, pour les formulations à 2 % et à 0,5 % d'adjuvant, donnent des résultats similaires. Le retard sur la précipitation de la portlandite montre une influence nulle de la masse moléculaire pour le panel N à 56 % de groupement hydroxyéthyle. Quelle que soit la masse moléculaire, pour une hydratation dans l'eau pure à P/C de 2 %, le retard de précipitation de la portlandite est constant à 50 % (*figure 43 A*). Pour le panel d'adjuvant H à 48,5 % de groupement hydroxyéthyle, les tendances observées sont plus contrastées. Une influence importante de la masse moléculaire sur le retard de précipitation de la portlandite est décelée pour les très faibles masses moléculaires (*figure 43 B*). Ce comportement pourrait éventuellement s'expliquer par des propriétés d'adsorption sur des phases minérales favorisées pour de faibles \overline{M}_p (cf. l'étude de l'adsorption des éthers de cellulose au chapitre V).

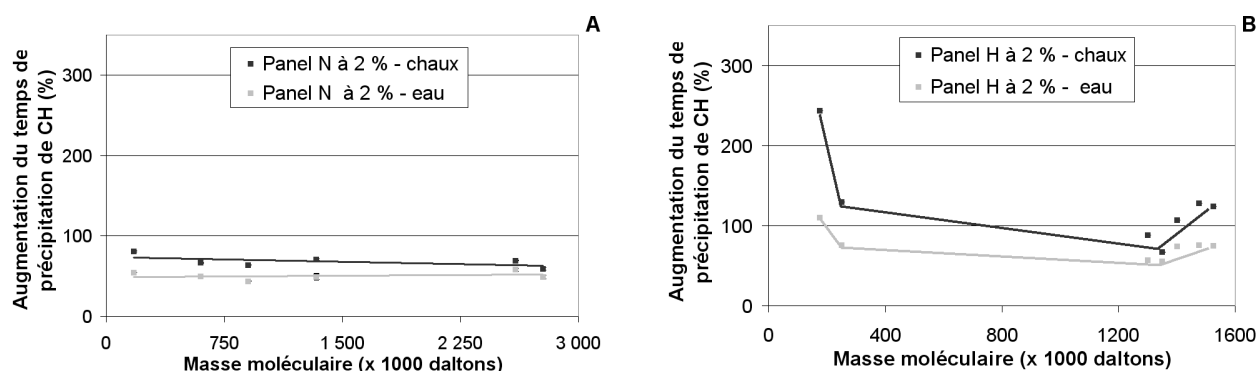


Figure 43 : Influence de \overline{M}_p sur la précipitation de CH dans l'eau et dans une solution d'hydroxyde de calcium

Les indicateurs cinétiques montrent une faible influence de la masse moléculaire sur le retard de précipitation de la portlandite. Toutefois, les HEC de très faibles masses moléculaires semblent avoir un effet retardateur en dessous d'une valeur seuil de degré de substitution.

III.A.3 Influence de % EOOH sur la précipitation de CH

Trois couples d'adjuvants sont sélectionnés. Ils présentent une même masse moléculaire, et une variation de teneur en EOOH (*tableau 7*). Hormis pour H1 et N1, les molécules utilisées ne sont pas des molécules commerciales mais ont été synthétisées en laboratoire.

Tableau 7 : Panels de HEC présentant uniquement une variation de % EOOH

Adjuvant HEC	\overline{M}_p en daltons	EOOH (MS)
S1	750 000	38,5 (1,4)
S2	750 000	48,5 (2,0)
S3	920 000	55 (2,4)
S4	920 000	60,5 (2,8)
H1	175 000	48,5 (2,0)
N1	175 000	56 (2,5)

Le retard de la précipitation de la portlandite tend à augmenter de manière importante, pour de faibles teneurs en EOOH (*figure 44*). Les résultats obtenus conduisent à cette tendance, que l'hydratation soit effectuée dans l'eau ou dans une solution d'hydroxyde de calcium, avec un P/c de 2 % ou de 0,5 %. Toutefois, ce comportement est exacerbé pour les formulations à 2 % et pour une hydratation dans une solution d'hydroxyde de calcium.

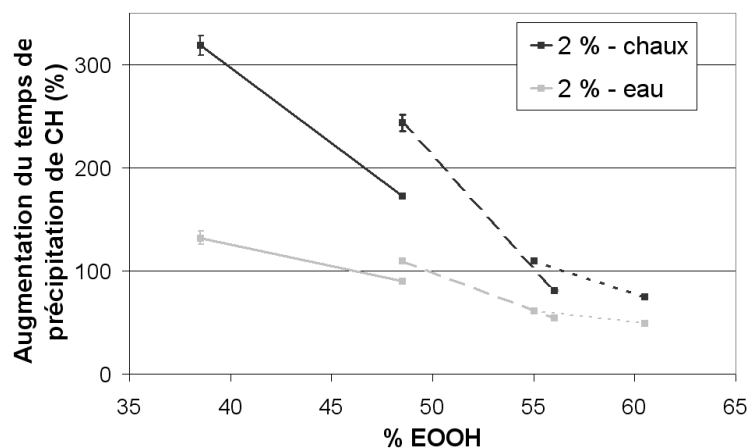


Figure 44 : Influence du % EOOH sur la précipitation de CH dans l'eau et dans une solution d'hydroxyde de calcium

Le degré de substitution en groupements hydroxyéthyle apparaît déterminant dans le mécanisme de ralentissement de l'hydratation induit par les molécules HEC.

*Conclusions sur l'impact des paramètres moléculaires des HEC
sur le ralentissement de l'hydratation des phases silicates*

La masse moléculaire a un impact négligeable sur le retard de la précipitation de la portlandite hormis pour des conditions très particulières, à savoir une masse moléculaire inférieure à 200 000 daltons combinée à un degré de substitution plutôt faible. Toutefois, même lorsque ces conditions sont remplies, le retard sur la précipitation de la portlandite constaté demeure assez modeste. L'hypothèse émise par Silva [Silva et al., 2004] selon laquelle la viscosité pourrait piloter le retard de précipitation de la portlandite ne semble pas la plus pertinente. En effet, il est possible de relier la masse moléculaire et la viscosité intrinsèque (cf. l'étude de la rhéologie au chapitre VI). L'influence de la masse moléculaire sur le ralentissement de l'hydratation étant mineure, tout porte à croire qu'il en est de même pour la viscosité. Par ailleurs, des retards très importants sont observés malgré des conditions d'hydratation en milieu dilué, induisant un impact négligeable des adjuvants sur la rhéologie des suspensions. Ces résultats confirment que l'hypothèse d'un retard engendré par le ralentissement de la diffusion ionique induit par une viscosité élevée de la solution en présence d'adjuvant est peu plausible.

Le paramètre important de l'interaction des HEC avec les phases silicates semble être le degré de substitution. Lorsque la teneur en EOOH diminue, le retard sur la précipitation de la portlandite devient plus important. Mais une synergie entre les paramètres structuraux demeure possible car l'influence potentielle des HEC de faibles masses moléculaires semble liée à leur teneur en EOOH. Ce résultat indique que les deux paramètres ne seraient pas indépendants et qu'ils pourraient agir de manière conjuguée. Cependant, il convient de rester prudent sur ces conclusions. Ce travail n'a pas pour vocation d'évaluer les cinétiques d'hydratation pour toutes les combinaisons possibles de degré de substitution et de masse moléculaire. Au contraire, les résultats montrent des tendances générales sur une large gamme de paramètres. Ainsi, même si disposer d'un panel de 31 éthers de cellulose parfaitement définis est assez rare et constitue l'atout principal de l'étude, dans l'absolu les limites de ce travail restent le nombre restreint de molécules au vue des vastes plages de \overline{M}_p et de % EOOH balayées. Toutefois, Cette étude cinétique révèle que l'influence du degré de substitution sur le ralentissement de l'hydratation des phases silicates est bien plus importante que celle de la masse moléculaire en terme d'interaction en milieu dilué.

III.B Influence des paramètres structuraux des MHEC-MHPC sur la cinétique d'hydratation

III.B.1 Données cinétiques

Une première différence, comparativement aux molécules HEC, est que les retards observés dans l'eau sont assez faibles (*figure 45 A*). Par conséquent, les différences de retard observées entre les différents adjuvants sont également faibles (*figure 45 B*).

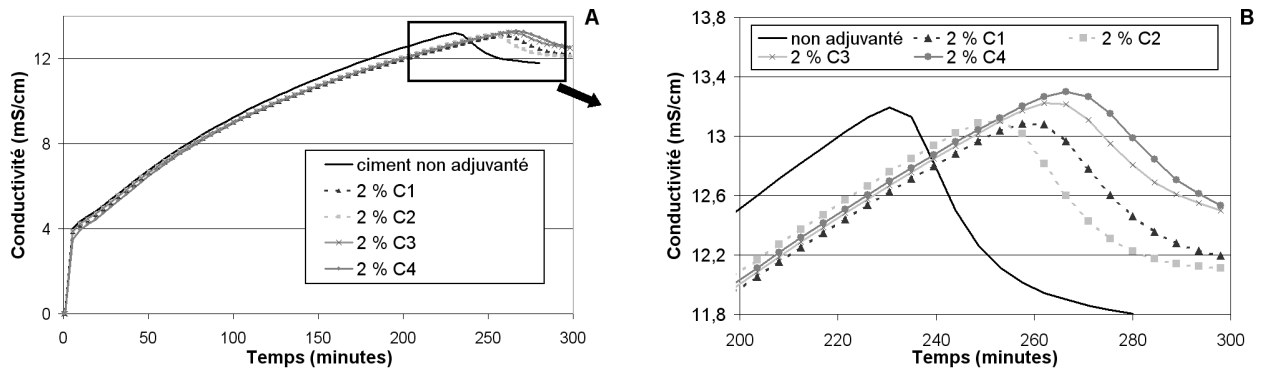


Figure 45 : Suivi conductimétrique avec $P/C = 2 \%$ et une hydratation dans l'eau (A) et agrandissement de la zone de précipitation de la portlandite (B)

Les tendances s'avèrent identiques pour les formulations à 0,5 % et 2 % (*figure 46*). Elles permettent de classer les adjuvants suivant leur aptitude à ralentir l'hydratation. Les différences de retard obtenues, bien que faibles, restent exploitables pour établir des tendances cinétiques significatives grâce à une excellente reproductibilité.

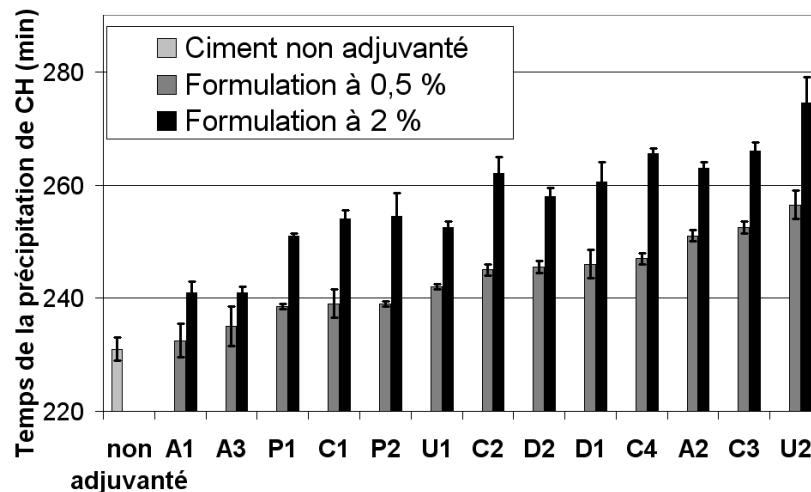


Figure 46 : Retard de précipitation de CH pour les MHEC-MHPC (hydratation dans l'eau)

L'hydratation dans une solution d'hydroxyde de calcium (*figure 47 A et B*) induit des retards sur la précipitation de la portlandite plus importants que dans l'eau (*figure 45 A et B*).

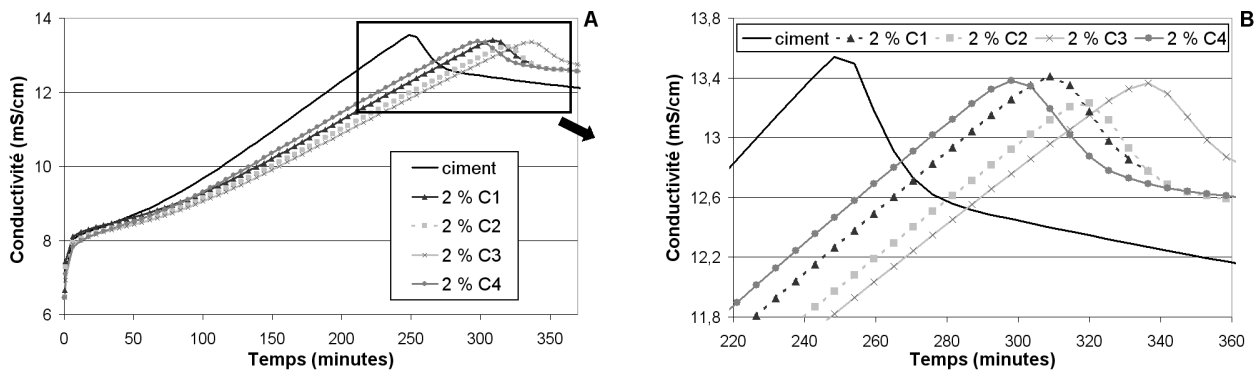


Figure 47 : Suivi conductimétrique dans une solution d'hydroxyde de calcium à 20mM avec $P/C = 2 \%$ (A) et agrandissement de la zone de précipitation de la portlandite (B)

Mais l'effet retardateur des MHEC-MHPC reste faible et demeure environ dix fois inférieur a celui imputables aux molécules HEC. En effet, pour les MHEC-MHPC étudiés le temps de précipitation de la portlandite le plus élevé (pour 2 % U2) 390 minutes dans une solution d'hydroxyde de calcium (*figure 48*). En comparaison, pour les HEC le temps de précipitation de la portlandite le plus élevé (pour 2 % S1) est 1050 minutes dans une solution d'hydroxyde de calcium.

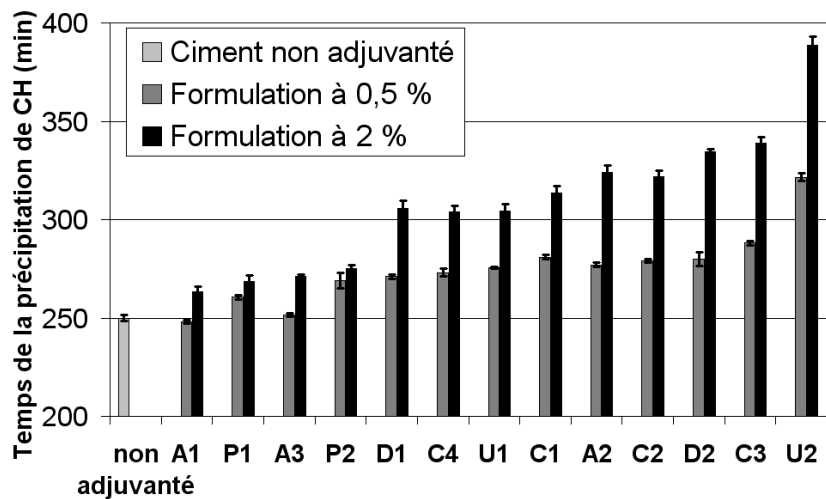


Figure 48 : Retard de précipitation de CH pour les MHEC-MHPC avec une hydratation dans une solution d'hydroxyde de calcium à 20 mM

Le retard induit par les MHEC - MHPC est faible comparativement à celui observé pour les HEC. Néanmoins, les variations de la cinétique d'hydratation apparaissent suffisantes pour l'étude de l'influence des paramètres structuraux sur le ralentissement de l'hydratation.

III.B.2 Influence de \overline{M}_p sur la précipitation de CH

Les paramètres moléculaires sont au nombre de trois : la masse moléculaire, la teneur en méthoxyle et celle en hydroxypropyle (pour les MHPC) ou en hydroxyéthyle (pour les MHEC). Grâce à la caractérisation des molécules (Annexe B), il apparaît que deux panels présentent uniquement une variation de masse moléculaire (*tableau 8*). La méthodologie adoptée reste identique, à savoir comparer un indicateur cinétique de l'hydratation des phases silicates entre des molécules dont un seul paramètre structural varie.

Tableau 8 : Panels de MHEC-MHPC présentant uniquement une variation de \overline{M}_p

Adjuvant MHEC-MHPC	\overline{M}_p en daltons	% POOH (MS)	% EOOH (MS)	% OCH ₃ (DS)
D1	1 010 000	8,1 (0,21)	-	22 (1,4)
D2	350 000	8,1 (0,21)	-	22 (1,4)
C1	270 000	-	3,3 (0,1)	25 (1,5)
C2	360 000	-	3,3 (0,1)	25 (1,5)
C3	650 000	-	3,3 (0,1)	25 (1,5)
C4	985 000	-	3,3 (0,1)	25 (1,5)

Les mêmes tendances sont observées dans l'eau et dans une solution d'hydroxyde de calcium pour les deux panels. La masse moléculaire semble globalement avoir un impact négligeable sur le retard de la précipitation de la portlandite (*figure 49*).

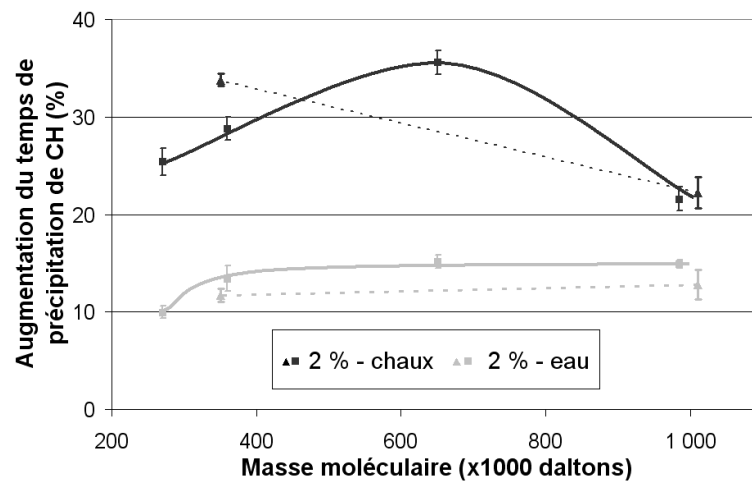


Figure 49 : Influence de \overline{M}_p sur la précipitation de CH dans l'eau et dans une solution d'hydroxyde de calcium

En effet, au regard des erreurs de mesure, la masse moléculaire a un très faible impact sur la cinétique d'hydratation lors d'une hydratation en eau. Le retard est plus important dans une solution d'hydroxyde de calcium, avec une valeur en moyenne de 30 % contre 10 % dans l'eau. Mais pour évaluer l'influence de \overline{M}_p sur le retard, ce n'est pas la valeur du retard pour une masse molaire donnée qui importe, mais la différence de retard sur toute la plage de \overline{M}_p balayée. Ainsi une légère influence de la masse moléculaire sur le retard de précipitation de la portlandite est observable dans une solution d'hydroxyde de calcium. Mais cette tendance est peu significative car la différence de retard dans une solution d'hydroxyde de calcium est au plus de 10 % (*figure 49*).

La masse moléculaire apparaît comme un paramètre mineur concernant le retard de précipitation de la portlandite provoqué par les molécules MHEC et MHPC.

III.B.3 Influence de % POOH sur la précipitation de CH

L'étude de l'influence du % POOH est délicate. Il est difficile de trouver des molécules commerciales présentant des % POOH fort éloignés ainsi que des % OCH₃ et \overline{M}_p identiques. C'est pourquoi l'impact de ce facteur ne sera évalué qu'avec deux couples d'adjuvants : A2 et D2, ainsi que U2 et P1. Les caractéristiques structurales de ces couples d'adjuvants sont rappelées dans le *tableau 9*. Une légère variation de masse moléculaire entre les adjuvants A2 et D2 existe (moins de 100 000 daltons). Mais, à condition de considérer les paramètres indépendants, celle-ci se révèle sans grande importance, car le \overline{M}_p a une faible influence sur le retard de précipitation de la portlandite d'après les conclusions du paragraphe précédent.

Tableau 9 : Panels de MHPC présentant uniquement une variation de % POOH

Adjuvant MHEC-MHPC	\overline{M}_p en daltons	% POOH (MS)	% EOOH (MS)	% OCH ₃ (DS)
A2	270 000	5,0 (0,1 - 0,3)	-	21 (1,1 - 1,6)
D2	350 000	8,1 (0,21)	-	22,0 (1,4)
U2	955 000	10,6 (0,29)	-	27,5 (1,8)
P1	1 000 000	19,0 (0,56)	-	27,5 (1,9)

Deux tendances distinctes se dégagent concernant l'influence du % POOH sur le retard de précipitation de la portlandite. La variation de POOH entre 5 et 8 % (entre A2 et D2) a une influence à peu près nulle sur le retard de précipitation de la portlandite dans l'eau et dans une solution d'hydroxyde de calcium. Sur cet intervalle de % POOH, la différence de retard sur la précipitation de la portlandite atteint 5 % et n'est donc pas significative (*figure 50*).

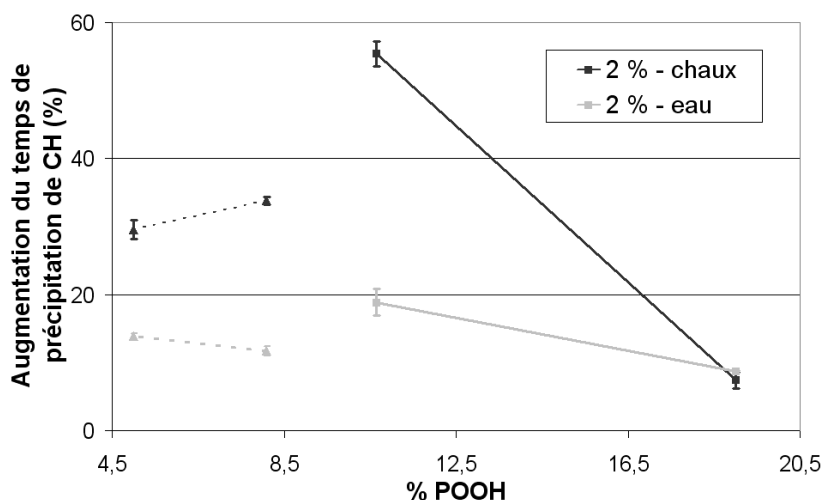


Figure 50 : Influence de % POOH sur la précipitation de CH dans l'eau et dans une solution d'hydroxyde de calcium

En revanche, les adjuvants U2 et P1 montrent un pouvoir retardateur important qui croît fortement pour une décroissance de la teneur en % POOH de 19 % à 10 %. Ainsi dans une solution d'hydroxyde de calcium à 20 mmol.L^{-1} , la différence de retard de 45 % est non négligeable sur cet intervalle de % POOH (*figure 50*). Il faut rester particulièrement prudent au vu de la difficulté d'interprétation de ces résultats. Deux hypothèses sont plausibles pour expliquer ces comportements différents de retard de la précipitation de la portlandite en fonction des intervalles de % POOH considérés. L'explication la plus simple serait de considérer la valeur de 10 % en POOH comme un optimum pour le retard de précipitation de la portlandite. Cette hypothèse n'est ni satisfaisante, ni séduisante en matière de mécanisme car aucune propriété particulière ne semble être conférée à une telle molécule. La seconde solution est de considérer les différents degrés de substitution comme étant des paramètres corrélés. Il existerait alors une influence mutuelle et une synergie entre les degrés de substitution méthoxyle et hydroxypropyle. En effet, le % OCH_3 pour les adjuvants A2 et D2 est constant à 21 %, contre 27,5 % pour U2 et P1.

Ainsi, l'une des hypothèses possibles consiste à considérer qu'il est nécessaire d'atteindre une valeur seuil en % OCH₃, pour qu'éventuellement le % POOH ait un impact sur le retard de précipitation de la portlandite. Il est difficile d'aller plus loin dans l'exploitation de ces résultats expérimentaux, car avec juste deux couples d'adjuvants, il est impossible d'établir l'existence d'un extremum pour le retard de précipitation de la portlandite plutôt que des courbes strictement monotones.

L'influence du degré de substitution en hydroxypropyle sur le retard de précipitation de la portlandite semble déterminant dans certains cas (adjuvants U2 et P1) et négligeable dans d'autres (adjuvants A2 et D2). Ces résultats montrent qu'il s'avère difficile de dissocier l'influence sur le retard de précipitation de la portlandite du % POOH et du % OCH₃.

III.B.4 Influence de % OCH₃ sur la précipitation de CH

La politique industrielle des firmes commercialisant les éthers de cellulose est de développer des gammes d'adjuvants de degré de substitution identique se déclinant sous différentes masses moléculaires. Ainsi, peu d'adjuvants commerciaux ont pu être réunis pour déterminer l'influence du degré de substitution en méthoxyle. L'influence de % OCH₃ repose sur deux panels d'adjuvants. D'une part A3 et D2 de % POOH constant à 7-8 %, et de % OCH₃ variant de 22 à 29 %. Il faut noter que les % POOH sont très proches sans être strictement égaux pour ce couple d'adjuvants. D'autre part, 3 autres adjuvants sont utilisés, avec le % POOH constant à 10,7 %, et le % OCH₃ variant de 24 à 30 %. Ces molécules sont décrites dans le *tableau 10*.

Tableau 10 : Panels de MHPC présentant uniquement une variation de OCH₃

Adjuvant MHEC-MHPC	\overline{M}_p en daltons	% POOH (MS)	% EOOH (MS)	% OCH ₃ (DS)
A3	210 000	7 (0,1 - 0,2)	-	29 (1,8 - 2)
D2	350 000	8,1 (0,21)	-	22 (1,4)
U1	1 050 000	10,85 (0,3)	-	24 (1,55)
U2	955 000	10,65 (0,29)	-	27,5 (1,85)
P2	?	10,85 (0,3)	-	30 (2,0)

Contrairement aux deux paramètres précédents ($\overline{M_p}$ et % POOH), le degré de substitution en méthoxyle a une influence importante sur le retard de précipitation de la portlandite (*figure 51*). Cette tendance est nette pour les adjuvants U1, U2 et P2 pour l'hydratation dans l'eau et dans une solution d'hydroxyde de calcium.

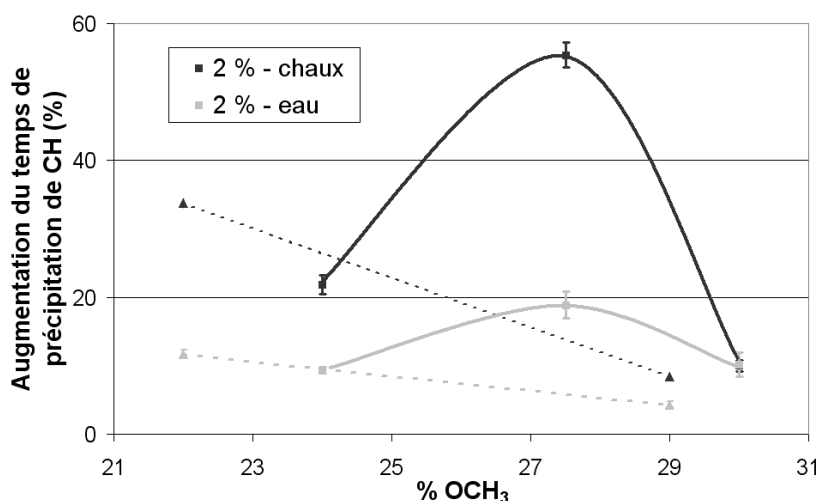


Figure 51 : Influence de % OCH₃ sur la précipitation de CH en dans l'eau et dans une solution d'hydroxyde de calcium

Un extremum est identifiable aux alentours de 27 % de OCH₃, permettant d'atteindre un retard de précipitation de la portlandite de 55 % contre 10 % et 20 % pour respectivement 24 et 30 % de OCH₃. dans une solution d'hydroxyde de calcium, une influence de % OCH₃ pour les adjuvants D2 et A3 est également indéniable, même si avec deux points la mise en évidence d'un extremum demeure impossible.

Le degré de substitution en méthoxyle est un paramètre clef du retard de précipitation de la portlandite. Les variations de teneur en % OCH₃ ont un effet important sur le retard de précipitation de la portlandite.

III.B.5 Conclusions et discussion

L'étude cinétique met en évidence un retard de précipitation de la portlandite bien plus important pour les molécules HEC que pour les molécules MHEC-MHPC. Il apparaît que la masse moléculaire des MHEC-MHPC représente un paramètre mineur concernant le ralentissement de l'hydratation des phases silicates par rapport aux degrés de substitution.

Ces conclusions sont cohérentes avec une étude menée, simultanément et indépendamment à la notre, par Weyer [Weyer et al., 2005]. Au cours de cette étude, la formation de différents hydrates est suivie par diffractométrie avec un rayonnement synchrotron. Trois éthers de cellulose de degrés de substitution parfaitement définis sont utilisés pour mettre en exergue son influence sur la cinétique d'hydratation du C_3S . Ainsi, il est montré que le degré de substitution est le facteur le plus influent sur l'inhibition de l'hydratation des phases silicates du ciment. Autre point de concordance majeure entre ces deux études, il est prouvé que plus le degré de substitution est faible, plus l'effet retardateur sur l'hydratation des phases silicates est important (*figure 52*). Il est remarquable que malgré les restrictions imputables à chaque méthode de suivi des cinétiques d'hydratation (diffractométrie de rayonnement synchrotron ou conductimétrie en suspension diluée dans une solution d'hydroxyde de calcium) et des différents panels d'éther de cellulose étudiés, des conclusions similaires se dégagent nettement de ces deux études indépendantes.

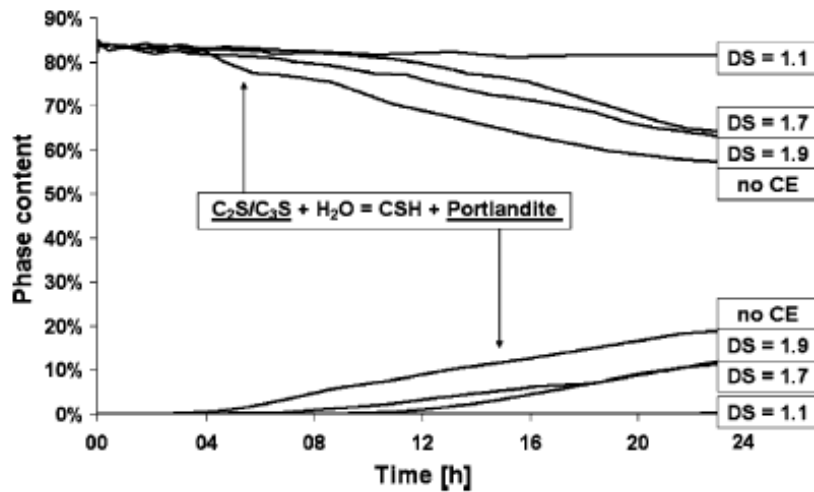


Figure 52 : Evolution de la teneur en CH et C_3S par la méthode de Rietveld [Weyer et al., 2005]

Même s'il semble acquis que pour le retard de l'hydratation des phases silicates les degrés de substitution jouent un rôle clef (et la masse moléculaire un rôle négligeable), il convient toutefois de souligner quelques interrogations subsistantes. L'hypothèse implicite selon laquelle chaque paramètre ($\% OCH_3$, $\% EOOH$ et $\overline{M_p}$) est indépendant vis-à-vis du ralentissement de l'hydratation ne semble pas toujours pertinente. Dissocier l'influence du $\% OCH_3$ et du $\% POOH$ est délicat (au regard du faible nombre d'adjuvants susceptible d'être réunis pour ce type d'étude), même s'il semble que l'influence du $\% OCH_3$ soit plus importante

que l'influence du % POOH. L'influence du % POOH sur le retard de précipitation de la portlandite semble déterminant dans certains cas (adjuvants U2 et P1) et négligeable dans d'autres (adjuvants A2 et D2). Il est donc possible qu'un seuil en % OCH₃ doit être atteint pour que le % POOH ait une influence significative sur l'hydratation (paramètres non indépendants?).

Quoi qu'il en soit, les mécanismes faisant intervenir les degrés de substitution comme des paramètres clefs doivent retenir toute notre attention. Les résultats cinétiques portant sur les MHEC-MHPC plaident en faveur d'un mécanisme nécessitant un "équilibre" entre les teneurs en groupements hydroxypropyle (hydrophile) et méthoxyle (hydrophobe). Des interactions basées sur la balance hydrophile-hydrophobe de l'éther de cellulose semblent ainsi intéressantes pour les MHEC-MHPC. En revanche, pour les HEC comme pour les MHEC-MHPC, les mécanismes fondés sur la modification de la mobilité ionique induite par l'augmentation de la viscosité de l'eau de gâchage s'avèrent peu plausibles, au regard de l'influence mineure de la variation de masse moléculaire sur la cinétique d'hydratation du ciment. En outre, les retards sur la précipitation de la portlandite observés en pâte de ciment (par microcalorimétrie isotherme avec $L/s = 0,4$ et $P/c = 0,5$ %) et en milieu dilué (par conductimétrie dans une solution d'hydroxyde de calcium à 20 mmol.L^{-1} avec $L/s = 20$ et $P/c = 2$ %) sont comparables (cf. paragraphe V.F.2). Or, l'impact de l'éther de cellulose sur la consistance de la pâte de ciment est considérable, alors qu'elle est négligeable sur la viscosité de la suspension. Ainsi, le lien causal entre viscosité (ou consistance) et ralentissement de l'hydratation des phases silicates ne semble pas pertinent. Des synthèses de ce chapitre sur l'impact des paramètres moléculaires des MHEC-MHPC et des HEC sur la cinétique d'hydratation du ciment ont fait l'objet de publications [Pourchez et al., 2006b,c].

Même si cette étude cinétique est insuffisante à elle seule pour définir un mécanisme d'interaction, elle met néanmoins en évidence les paramètres moléculaires prépondérants, à savoir les degrés de substitution au détriment de la masse moléculaire. En outre, cette étude a permis de dégager parmi les éthers de cellulose à notre disposition, un nombre restreint de molécules pour l'étude ultérieure portant sur les mécanismes de ralentissement de l'hydratation. Les molécules sélectionnées (H1, N1 et N7 pour les HEC, U2 et P1 pour les MHPC) présentent des retards de précipitation de la portlandite significatifs et disparates.

Influence de la dégradation des éthers de cellulose sur la cinétique d'hydratation

Le ciment est un milieu alcalin très agressif, susceptible de dégrader les molécules organiques. La quantification des éventuels produits de dégradation revêt une importance particulière, car des études antérieures sur la dégradation en milieu alcalin des dérivés cellulosiques et des polysaccharides ont permis l'identification de nombreux composés dont des carboxylates [Young, 1968; Peschard, 2003].

Or, il est reconnu que les carboxylates sont des molécules susceptibles de générer des retards d'hydratation conséquents, notamment en se complexant avec les ions calcium de la solution interstitielle [Ohama, 1998]. Il convient donc de vérifier si le ralentissement de l'hydratation des phases silicates induit par les éthers de cellulose peut être imputé à l'action des produits de dégradation.

Pour conclure sur la stabilité des éthers de cellulose en milieu alcalin et sur son influence sur le retard d'hydratation, ce chapitre propose :

- ▷ d'évaluer la capacité des éthers de cellulose à complexer les ions calcium,
- ▷ d'identifier les produits de dégradation des éthers de cellulose dans un environnement alcalin modèle,
- ▷ de quantifier les produits de dégradation présents dans ce milieu alcalin modèle,
- ▷ de déterminer les capacités retardatrices des différents produits de dégradation.

IV.A Phénomène de complexation

IV.A.1 Pourquoi s'intéresser à la complexation ?

La mise en évidence d'un éventuel phénomène de complexation apparaît comme un critère pertinent pour juger de la stabilité des éthers de cellulose en milieu alcalin. En effet, certains auteurs proposent un mécanisme d'action des sucres et des acides hydroxycarboxyliques par complexation de Ca^{2+} , SiO_x^{n-} ou $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ [Jolicoeur et al., 1998 ; Vivian et al., 1979]. Par exemple, des carboxylates pouvant provenir de la dégradation des éthers de cellulose, sont susceptibles de former des chélates avec les ions calcium [Young, 1972] (*figure 53*).

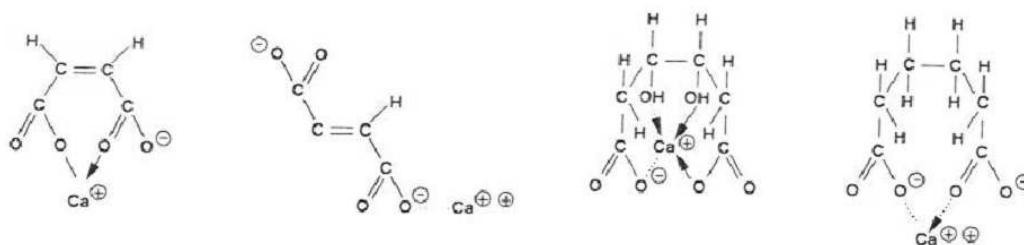


Figure 53 : Formation des chélates à partir des ions carboxylates et calcium [Young, 1972]

La complexation peut donc modifier sensiblement la cinétique d'hydratation du ciment et retarder la précipitation [Schubert et al., 1952 ; Milestone, 1979] ou la germination [Tadros et al., 1976] d'hydrates comme la portlandite ou le C-S-H. Déterminer l'ordre de grandeur du phénomène de complexation représente ainsi un élément indispensable pour mieux comprendre le retard d'hydratation provoqué par les éthers de cellulose.

IV.A.2 Complexation des ions calcium par des polysaccharides

La capacité des éthers de cellulose, mais également d'autres polysaccharides (glucose, saccharose, maltose, cellobiose, raffinose et lactose), à complexer les ions calcium est étudiée. Les sucres sélectionnés sont des mono-, di- ou tri-saccharides et non des polysaccharides comme les éthers de cellulose. Néanmoins, ces sucres sont connus pour complexer les ions calcium. Ainsi, ces sucres constituent des repères intéressants pour valider la pertinence de notre protocole et pour comparer le comportement des éthers de cellulose sélectionnés (*tableau 12*) vis-à-vis de la complexation des ions calcium.

Chaque molécule est introduite dans un volume d'eau contenant un large excès d'hydroxyde de calcium solide (6 g de chaux solide pour 1 L d'eau). La concentration des sucres est de 50 mM (pour permettre une comparaison avec des données bibliographiques) contre 1 g.L^{-1} pour les éthers de cellulose (correspondant aux expériences de conductimétrie à $P/C = 2 \%$ et $L/s = 20$). Après 48 heures d'agitation, les suspensions sont filtrées. Les filtrats sont alors dilués et acidifiés. Une quantification de la teneur en ions calcium par chromatographie ionique est ensuite réalisée. Si la concentration en calcium est de l'ordre de 22 mM (solubilité de la chaux), aucune complexation significative n'a eu lieu. Au contraire, une concentration en calcium supérieure à 22 mM est le signe d'une complexation importante des ions calcium. En effet, comme le solide d'hydroxyde de calcium est en large excès, les ions calcium consommés par complexation n'ont aucune incidence sur le "stock" d'ions calcium en solution, qui reste ainsi égale à 22 mM durant l'expérience. Par contre, une fois le filtrat dilué et acidifié, les complexes sont détruits et libèrent ainsi les ions calcium monopolisés par la complexation (*figure 54*).

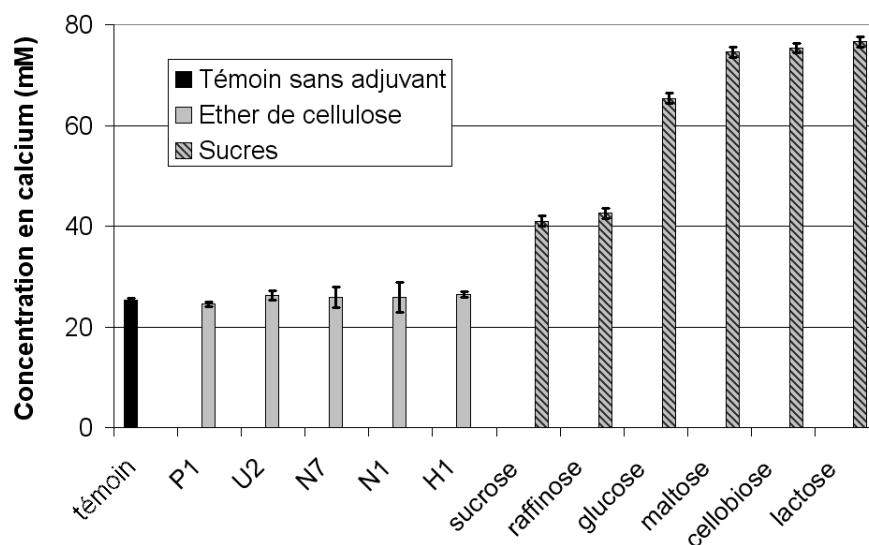


Figure 54 : Capacité des éthers de cellulose à complexer les ions calcium

Concernant les éthers de cellulose, la concentration en calcium est proche de la valeur de 22 mM du témoin sans adjuvant. Au contraire, un excès significatif de calcium par rapport au témoin est toujours détecté pour les différents sucres. De surcroît, les valeurs obtenues pour ces sucres sont cohérentes avec celles consultables dans la littérature [Thomas et al., 1983]. Notre protocole est donc bien adapté pour évaluer la capacité des polysaccharides

à complexer les ions calcium dans un environnement alcalin. Indéniablement, les éthers de cellulose n'induisent pas une complexation significative des ions calcium avec une concentration pour laquelle un retard d'hydratation important est constaté (correspondant au suivi conductimétrique à $P/c = 2 \%$ et $L/s = 20$).

IV.A.3 Stabilité alcaline des sucres et des éthers de cellulose

Durant le protocole décrit dans le paragraphe précédent, les filtrats obtenus pour les sucres réducteurs (glucose, lactose, maltose et cellobiose) sont de couleur jaune, alors qu'ils sont limpides pour les sucres non réducteurs (sucrose et raffinose) et les différents éthers de cellulose. Cette coloration est un signe supplémentaire de la dégradation des sucres réducteurs en milieu alcalin. Chaque filtrat est examiné par spectroscopie UV pour déterminer les bandes d'adsorption caractéristiques d'une dégradation des molécules (*figure 55*).

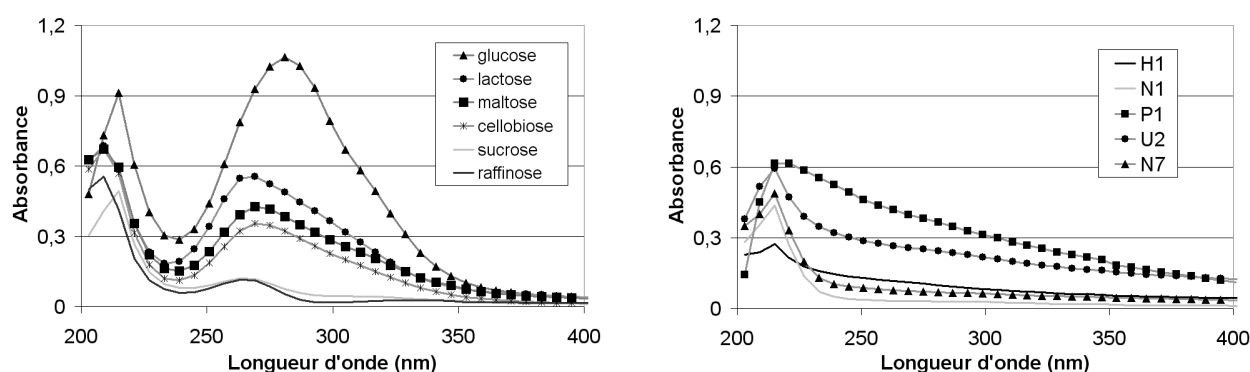


Figure 55 : Spectres UV des filtrats de polysaccharides dans une solution d'hydroxyde de calcium

La bande d'adsorption centrée sur 220 nm, présente pour les éthers de cellulose et pour les sucres, est caractéristique de ces molécules non dégradées. Pour les éthers de cellulose, aucune autre bande d'adsorption n'est détectée. Par contre, une bande comprise entre 250 et 300 nm est observée principalement pour les sucres réducteurs. Comme détaillé au paragraphe IV.C, cette bande peut provenir de l'énolisation de ces molécules ou de la formation de l'acide saccharinique [Thomas et al., 1983 ; David, 1995]. Les éthers de cellulose semblent une nouvelle fois plus stables en milieu alcalin que les sucres.

Contrairement à d'autres dérivés saccharidiques comme les sucres, aucun phénomène de complexation des ions calcium n'a pu être mis en évidence pour les éthers de cellulose.

IV.B Identification et quantification des produits de dégradation

IV.B.1 *Protocole expérimental*

À partir de la trentaine d'éthers de cellulose étudiés précédemment, seul cinq adjuvants sont sélectionnés pour étudier la dégradation. Les caractéristiques de ces molécules sont rappelées dans le *tableau 11*.

Tableau 11 : Panels d'éther de cellulose pour l'étude de la stabilité en milieu alcalin

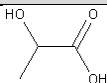
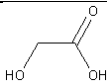
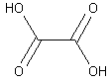
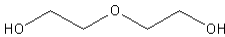
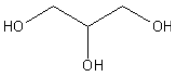
Adjuvants	\overline{M}_p en daltons	% POOH (MS)	% EOOH (MS)	% OCH ₃ (DS)	Temps de précipitation de CH (2 % - chauds)
H1	175 000	-	48,5 (2)	-	859,5 min \pm 20
N1	175 000	-	56 (2,5)	-	452 min \pm 2
N7	1 335 000	-	56 (2,5)	-	427,5 min \pm 2,5
U2	955 000	10,7 (0,29)	-	27,5 (1,85)	388,5 min \pm 4,5
P1	1 000 000	19 (0,56)	-	17,5 (1,85)	268,5 min \pm 3

Le protocole d'identification a été développé à partir de l'analyse des liqueurs de kraft dans l'industrie papetière [Alen et al., 1984], ainsi que de l'étude de la modification de l'hydratation du ciment par le bois [Govin, 2004]. Les modifications apportées aux protocoles existants sont principalement liées à l'action d'agent épaississant des éthers de cellulose. La dégradation des adjuvants cellulosiques a lieu dans une solution d'hydroxyde de calcium avec une concentration en polymère de 1 g.L⁻¹, à une température de 25 °C durant 12 heures (100 mL de solution d'hydroxyde de calcium saturée et 0,5 g d'adjuvant). L'étape de dégradation achevée, une filtration sous 1 μ m et une centrifugation à 3 500 tr.min⁻¹ sont réalisées. Cette centrifugation permet d'éliminer, une première fois, une partie du polymère polysaccharidique natif non dégradé. Celui-ci se présente sous forme de "gel" au fond du tube après centrifugation. Le protocole de dégradation est détaillé au Chapitre II. L'ensemble des étapes de ce protocole est récapitulé sur la *figure 33*.

IV.B.2 Identification des produits de dégradation

Les produits de dégradation identifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée au spectromètre de masse (*tableau 13*) sont : l'acide lactique, l'acide glycolique, l'acide oxalique (uniquement pour les MHPC), le diéthylène glycol et le glycérol (*tableau 12*).

Tableau 12 : Produits de dégradation identifiés par CPG-SM

Molécule identifiée	Formule semi-développée
Acide lactique	
Acide glycolique	
Acide oxalique	
Diéthylène glycol	
Glycérol	

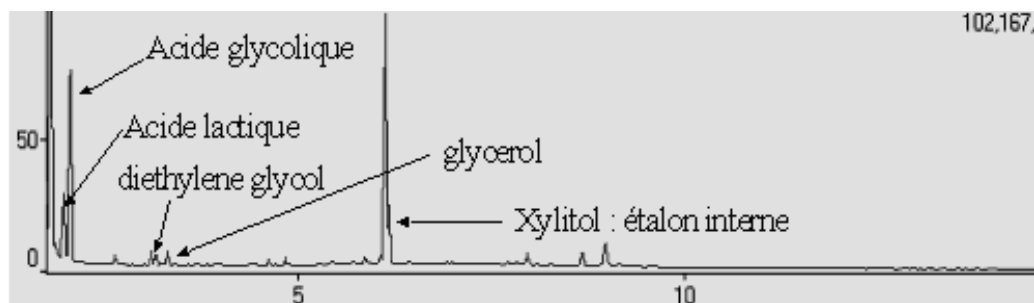


Figure 56 : Chromatogramme de N7 dégradé dans une solution d'hydroxyde de calcium

Les hydroxy-acides identifiés sont usuellement détectés lors de la dégradation alcaline des polysaccharides [Niemelä, 1990; Glaus et al., 1999], de la cellulose au cours de la fabrication de la pulpe à papier [Knill et al., 2003] ou des hémicelluloses du bois [Govin, 2004]. Par contre, la présence des alcools est plus surprenante. Il est probable que les alcools soient des résidus de synthèse des éthers de cellulose. Le diéthylène glycol pourrait provenir de la réaction de l'oxyde d'éthylène (utilisé pour greffer les groupements hydroxyéthyle) avec l'eau. Néanmoins, par abus de langage, le terme produit de dégradation sera utilisé pour qualifier l'ensemble des molécules détectées après la dégradation.

IV.B.3 Quantification des produits de dégradation pour les HEC

Les valeurs des concentrations sont exprimées en milligramme par gramme d'éther de cellulose introduit. Les produits de dégradation sont présents à des teneurs très faibles, toujours inférieures à 2 mg.g^{-1} d'éther de cellulose introduit (*figure 57*).

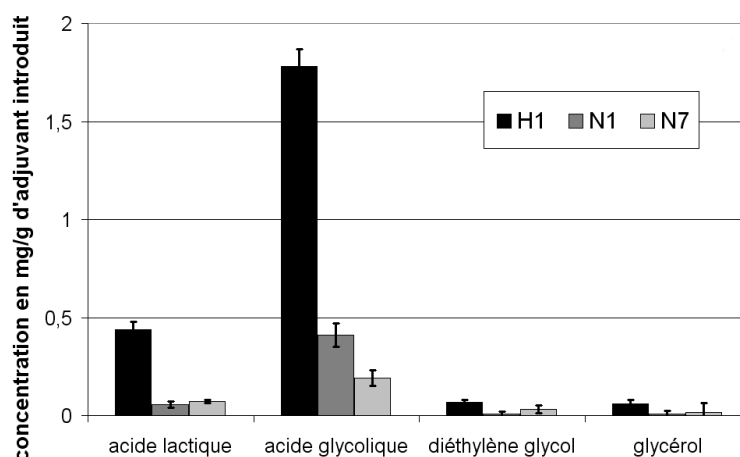


Figure 57 : Quantification des produits de dégradation des HEC

Les concentrations des acides varient en fonction de l'adjuvant dégradé, alors que les concentrations des alcools restent constantes. La teneur en acide est également dix fois plus élevée que pour les alcools. Ces observations confortent l'hypothèse selon laquelle les alcools sont des résidus de synthèse (car présents en très faibles concentrations, constantes quelle que soit la molécule dégradée), plutôt que des produits de dégradation (dont la teneur, toujours plus importante, varie en fonction du type de molécule dégradée).

Il semble que le degré de substitution soit le paramètre le plus influent sur la dégradation des HEC en milieu alcalin. En effet, avec un faible % EOOH (*tableau 11*), H1 subit une dégradation plus importante que N1 et N7. Cette observation est cohérente avec la bibliographie, où il est relaté qu'une substitution sur le carbone C-2 du motif d'anhydroglucose bloque la dégradation [Whistler et al., 1958].

Le faible nombre de molécules détectées, ainsi que leurs très faibles concentrations, confirment la bonne stabilité et la faible dégradation des HEC en milieu alcalin.

IV.B.4 Quantification des produits de dégradation pour les MHPC

Les MHPC semblent plus stables en milieu alcalin que les HEC. Les concentrations établies pour les produits de dégradation des MHPC U2 et P1 sont réduites d'un facteur deux, comparativement à la dégradation des HEC H1, N1 et N7. Néanmoins, il est important de souligner qu'un nouvel hydroxy acide, l'acide oxalique, est identifié pour la dégradation des MHPC (*figure 58*).

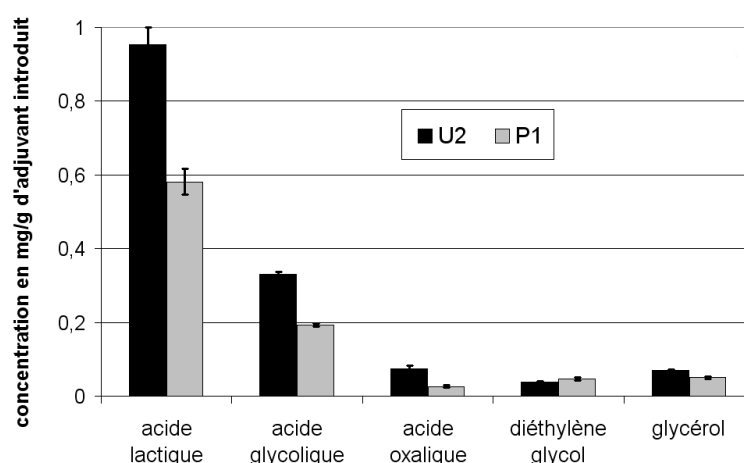


Figure 58 : Quantification des produits de dégradation des MHPC

Ces résultats confirment également qu'un degré de substitution important tend à protéger les MHPC de la dégradation et de la formation de carboxylates. En effet, les molécules U2 et P1 diffèrent uniquement par leur degré de substitution en hydroxypropyle (19 % pour P1 contre 10,65 % pour U2). Or, les concentrations des hydroxy acides générés par la dégradation de P1 sont moindres que pour la dégradation de U2. Cette tendance est cohérente avec le résultat obtenu pour la dégradation des HEC. Ce résultat confirme le caractère protecteur d'un degré de substitution important vis-à-vis de la dégradation des éthers de cellulose en milieu alcalin.

Hormis la présence d'acide oxalique en faible quantité, la dégradation des éthers de cellulose MHPC et HEC conduit à la formation des mêmes produits de dégradation. Les molécules MHPC semblent encore plus stables en milieu alcalin que les molécules HEC car les concentrations en hydroxy acide détectées sont réduites de 50 % en comparaison avec la dégradation des HEC dans les mêmes conditions.

IV.C Mécanisme de dégradation envisageable

La dégradation des dérivés cellulosiques est abondamment étudiée à propos des procédés de fabrication de la pulpe à papier [Whistler et al., 1958]. Plus spécifiquement, l'impact du milieu cimentaire sur des fibres végétales formées de dérivés cellulosiques (hémicellulose), a également été examiné sur les composites bois-ciment [Govin, 2004]. Les mécanismes de dégradation envisageables dans notre cas sont comparables à ceux décrits dans ces travaux.

Il est possible de proposer un mécanisme conduisant aux produits de dégradation, de type carboxylate, qui sont identifiés dans notre étude. À des températures inférieures à 170 °C, la liaison glycosidique β (1-4) entre les unités β -D-glucopyranoses de la cellulose est théoriquement stable en milieu alcalin. Toutefois, une diminution significative du poids moléculaire des chaînes peut être observée. La dégradation débute généralement par l'extrémité réductrice du polysaccharide et se propage le long de la chaîne. Cette réaction est appelée réaction de "peeling". Elle est schématisée sur la *figure 59* avec R la chaîne polysaccharidique.

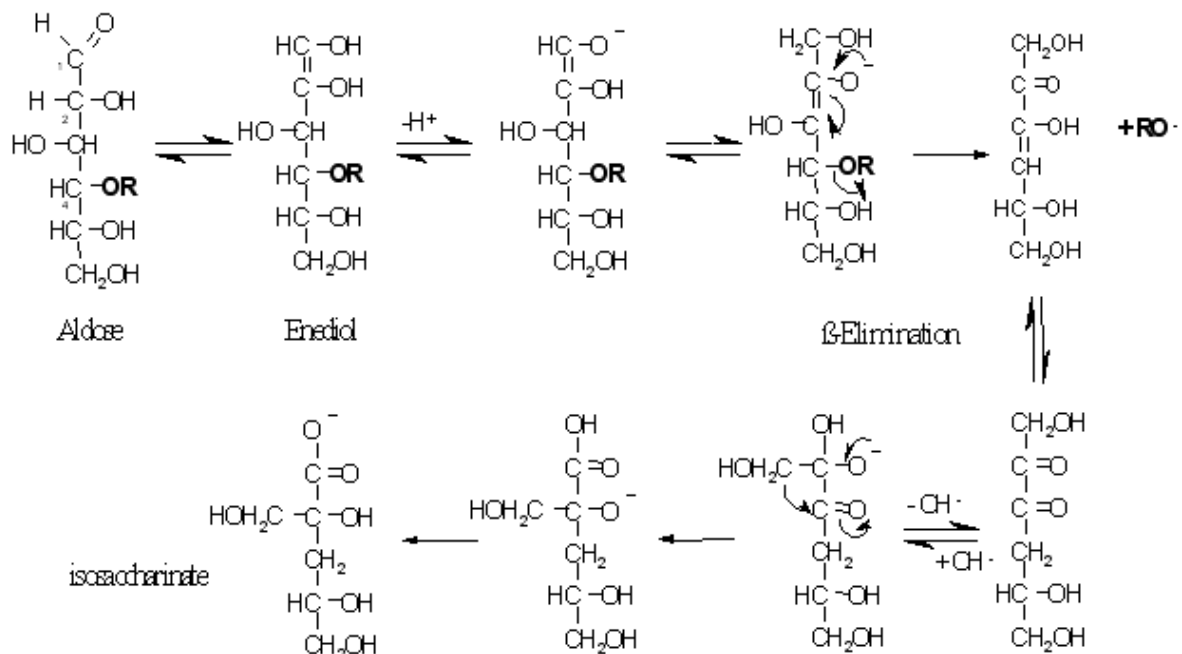


Figure 59 : Dégradation alcaline d'une chaîne glycosidique

Le mécanisme de dégradation se déroule en plusieurs étapes. Tout d'abord, le monosaccharide terminal se réarrange par équilibre céto-énolique pour passer à la forme énediol. Ensuite, une étape de déprotonation de l'enediol intervient pour former un énolate. Par β -élimination, la chaîne polysaccharidique (notée RO-) et le motif terminal se séparent. Ce dernier se réarrange en milieu alcalin par réactions intramoléculaires successives et forme un ion possédant une fonction carboxylate.

La dégradation alcaline des polysaccharides s'arrête en général avant leur dégradation complète. La fin de la réaction de "peeling" peut-être initiée par plusieurs causes, comme par exemple la présence d'une liaison résistante au milieu alcalin ou alors la formation d'un (méta)saccharinate terminal stable en milieu alcalin. Le mécanisme de terminaison par formation d'un métasaccharinate est schématisé sur la *figure 60*.

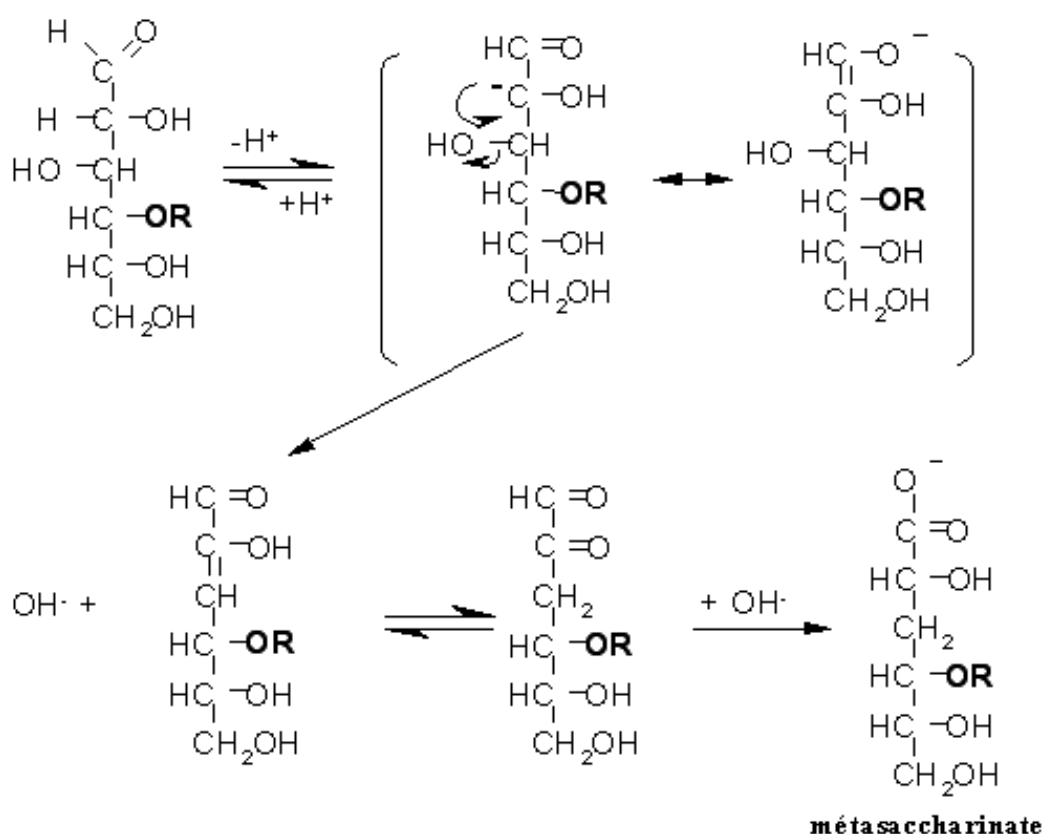


Figure 60 : Arrêt de la dégradation alcaline par formation d'un métasaccharinate

IV.D Capacités retardatrices des produits de dégradation

IV.D.1 Retard induit par chaque produit de dégradation

L'influence de chaque produit de dégradation est étudiée à une concentration seuil très importante (*figure 61*). La concentration seuil correspond à une concentration de chaque produit de dégradation de 100 mg.g^{-1} d'adjuvant introduit (soit entre 50 et 1000 fois supérieure aux concentrations détectées, cf. *figure 57*). Cette étude simule l'action de chaque produit de dégradation à une plus grande ampleur que celle observée expérimentalement.

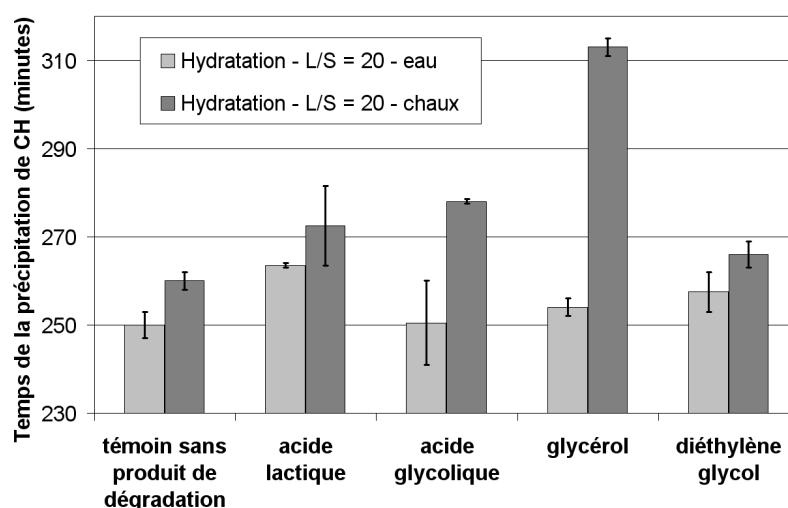


Figure 61 : Retard d'hydratation de chaque produit de dégradation à une concentration seuil

Le retard d'hydratation induit par ces fortes concentrations de produits de dégradation est négligeable, mis à part pour le glycérol. Pour cet alcool, le retard atteint 40 minutes sur la précipitation de la portlandite. Or la concentration seuil de 100 mg par gramme d'adjuvant introduit représente près de 1000 fois la concentration détectée (de l'ordre de $0,1 \text{ mg.g}^{-1}$ d'adjuvant introduit). Il est donc important de souligner que le glycérol, qui possède la capacité retardatrice la plus importante, est également le produit de dégradation dont la concentration détectée est la plus faible. Mais montrer que chaque produit de dégradation, à une concentration seuil élevée, n'a pas d'influence sur l'hydratation n'est pas suffisant. En effet, une synergie entre les produits de dégradation pourrait éventuellement induire des retards d'hydratation importants.

IV.D.2 Retard des solutions synthétiques des HEC dégradés

Pour évaluer l'influence des produits de dégradation, le ciment est hydraté avec une solution sans éther de cellulose, mais contenant l'ensemble des produits de dégradation à la concentration détectée par l'analyse chromatographique (*tableau 13*). La solution synthétique de produits de dégradation réalisée révèle ainsi l'influence de la dégradation de chaque molécule sur le retard d'hydratation (*figure 62*). Des résultats comparables ont été obtenus pour les molécules MHPC.

Tableau 13 : Composition des solutions synthétiques de dégradation

Produit de dégradation	Solution synthétique de H1 dégradé	Solution synthétique de N1 dégradé	Solution synthétique de N7 dégradé
Acide lactique	0,45 mg.L ⁻¹	0,06 mg.L ⁻¹	0,06 mg.L ⁻¹
Acide glycolique	1,80 mg.L ⁻¹	0,40 mg.L ⁻¹	0,20 mg.L ⁻¹
Diéthylène glycol	0,07 mg.L ⁻¹	0,03 mg.L ⁻¹	0,03 mg.L ⁻¹
Glycérol	0,06 mg.L ⁻¹	0,01 mg.L ⁻¹	0,02 mg.L ⁻¹

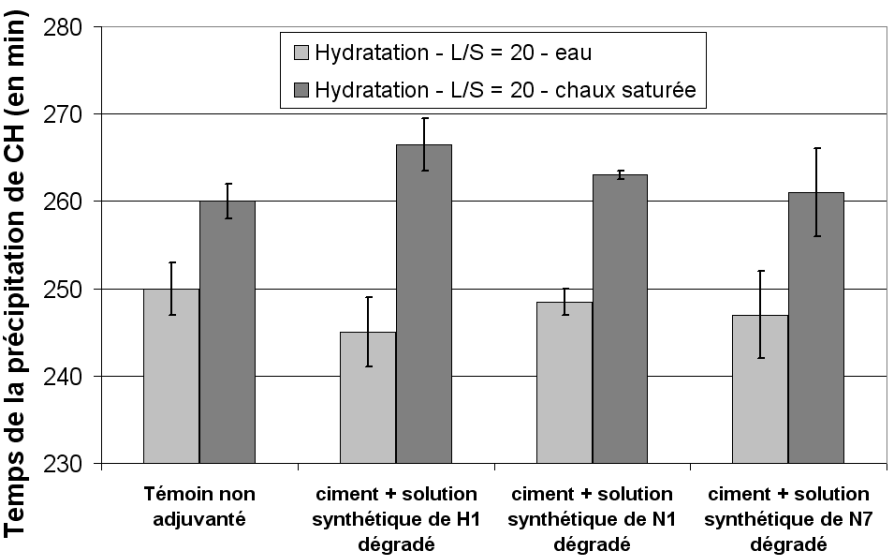


Figure 62 : Retard d'hydratation des solutions synthétiques de HEC dégradés

Les retards d'hydratation induits par les solutions synthétiques de dégradation des HEC et des MHPC sont négligeables. Aucun effet de synergie des différents produits de dégradation sur le retard d'hydratation n'est observé.

IV.E Conclusions et discussion

De manière indéniable, les éthers de cellulose apparaissent très stables en milieu alcalin. Seuls trois molécules carboxylates sont détectées à des concentrations très faibles. En outre, la dégradation des éthers de cellulose semble d'autant plus faible que le degré de substitution en groupements hydroxypropyle de la molécule HEC (ou le degré en groupements hydroxypropyle des molécules MHPC) est élevé. Pour évaluer l'impact de cette dégradation sur le retard d'hydratation, la comparaison des suspensions de ciment adjuvanté et des suspensions de ciment avec les solutions synthétiques de produits de dégradation est sans appel. Le retard d'hydratation provoqué par les produits de dégradation est quasiment nul, et ne peut en aucun cas expliquer le retard de précipitation de plusieurs heures observé pour les suspensions de ciment adjuvanté (*figure 63*).

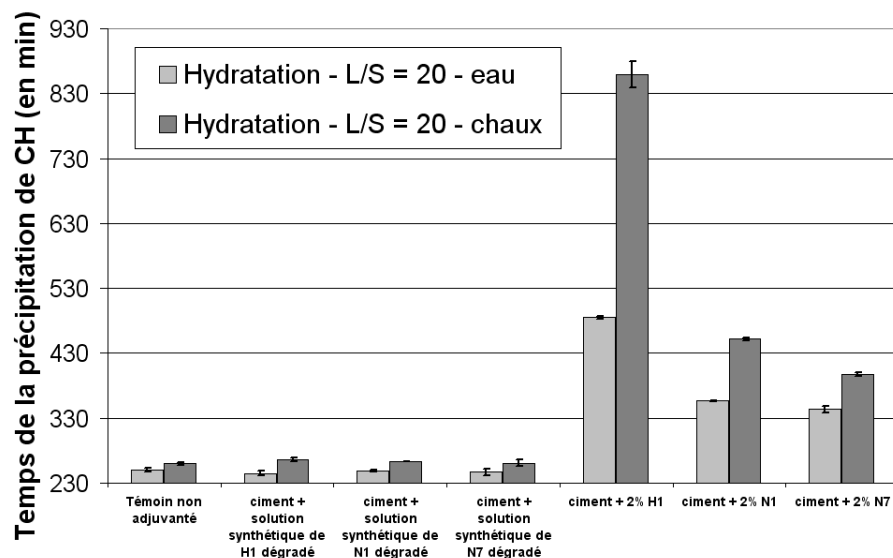


Figure 63 : Influence de la dégradation sur le retard induit par les HEC

Cette étude permet de répondre à la problématique posée au début de ce chapitre : l'hypothèse d'une dégradation importante des éthers de cellulose, générant des molécules carboxylates, n'est pas pertinente pour expliquer les retards importants d'hydratation constatés sur les phases silicates. Une synthèse de ce chapitre sur l'impact de la dégradation des adjuvants sur la cinétique d'hydratation du ciment a fait l'objet d'une publication [Pourchez et al., 2006a].

Impact des éthers de cellulose sur l'hydratation des phases cimentaires

Pour établir un scénario d'interaction, il est nécessaire de répondre à trois questions :

- ▷ Quel est le responsable du retard d'hydratation : le polymère originel ou dégradé ?
- ▷ Quelle est l'origine du retard : influence des éthers de cellulose sur la dissolution d'une ou plusieurs phases anhydres ou la germination-croissance d'un ou plusieurs hydrates ?
- ▷ Quel est le mode d'action des éthers de cellulose : adsorption sur des phases anhydres et/ou hydratées, insertion dans la structure de l'hydrate, complexation d'ions de la solution interstitielle ?

Les chapitres III et IV apportent des éléments de réponse intéressants. Les éthers de cellulose apparaissent stables en milieu alcalin. Ainsi, l'hypothèse d'une action des molécules carboxylates issues de la dégradation des éthers de cellulose est peu plausible. En outre, la faible influence de la masse moléculaire sur la cinétique d'hydratation, comme la très faible capacité de complexation avec les ions calcium, semblent montrer qu'une action des éthers de cellulose en solution (par consommation des ions calcium ou par augmentation de la viscosité créant une barrière de diffusion) est peu probable. Néanmoins, de nombreux points restent à éclaircir. Ainsi, une démarche systématique sur des systèmes minéraux de complexité croissante (des phases anhydres et hydratées pures à plusieurs ciments blancs et gris) est adoptée afin de déterminer l'origine du ralentissement de l'hydratation et le mode d'action précis des éthers de cellulose.

V.A Paramètre expérimental clef

Les conditions expérimentales sont caractérisées par trois paramètres indépendants : le volume de solution d'hydroxyde de calcium (noté L pour liquide), la quantité de ciment (noté C) et la quantité d'éther de cellulose (noté P pour polymère). Pour déterminer l'influence de chacun de ces trois paramètres sur le retard d'hydratation, nous nous sommes placés dans des conditions opératoires telles qu'un seul de ces paramètres varie. L'indicateur cinétique utilisé pour évaluer le retard d'hydratation des phases silicates est le temps de précipitation de la portlandite déterminé par suivi conductimétrique.

L'influence du volume de solution d'hydroxyde de calcium, sur le retard de la précipitation de la portlandite, est examinée en comparant des conditions d'hydratation pour lesquelles le rapport polymère sur ciment (noté P/c) est fixé à 2 %. Dans ces conditions expérimentales, le rapport L/s et la concentration en polymère varient. Il apparaît alors, aux erreurs expérimentales près, que le volume de solution d'hydroxyde de calcium n'a aucune influence significative sur l'augmentation du temps de précipitation de la portlandite (*figure 64*). Autrement dit, à rapport P/c fixé, le retard sur le début de la précipitation de la portlandite reste constant. Sur le même principe, l'influence sur le retard d'hydratation de la quantité de ciment et de la quantité de polymère est déterminée. Contrairement au volume de solution d'hydroxyde de calcium, la variation de la quantité de ciment et de la quantité de polymère a un impact non négligeable sur le retard de précipitation de la portlandite (*figure 65*).

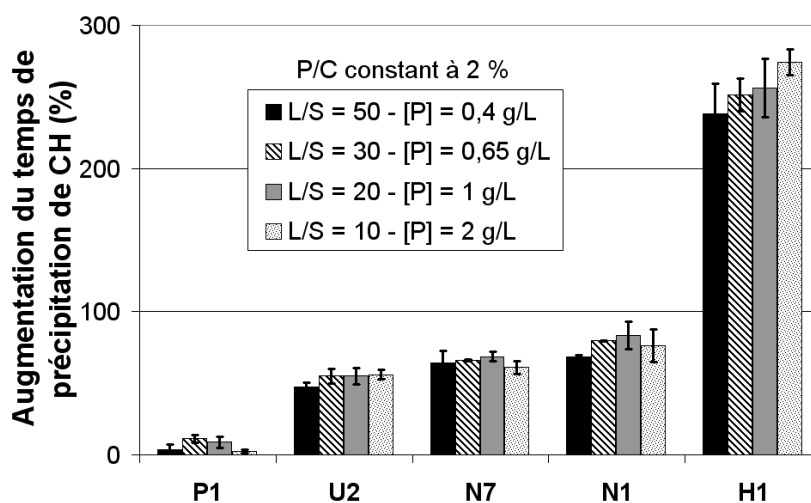


Figure 64 : Influence du volume de solution d'hydroxyde de calcium sur le retard d'hydratation

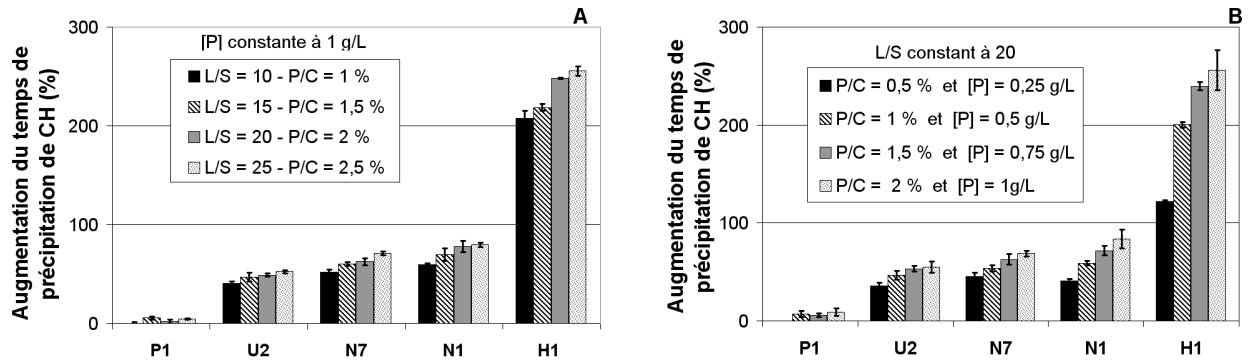


Figure 65 : Influence de la quantité de ciment (A) et de polymère (B) sur le retard d'hydratation

Alors que le retard augmente faiblement pour une diminution de la quantité de ciment (*figure 65 A*), il augmente très sensiblement pour une augmentation de la quantité de polymère (*figure 65 B*). Autrement dit, avec uniquement le rapport L/s ou alors la concentration en polymère constant, le retard sur le début de la précipitation de la portlandite varie. Ainsi, le paramètre expérimental clef du retard d'hydratation semble être le rapport massique polymère sur ciment. De plus, la dépendance entre retard et P/c semble globalement de type Langmuir (*figure 66 B*), avec une possible transition avec une loi linéaire pour des rapports P/c élevés (*figure 66 A*). Le rôle déterminant du P/c conjugué à l'impact mineur de la concentration en polymère et du rapport L/s , sont des arguments supplémentaires en faveur d'un mécanisme d'action des éthers de cellulose, non pas en solution, mais par adsorption sur des phases anhydres et/ou hydratées.

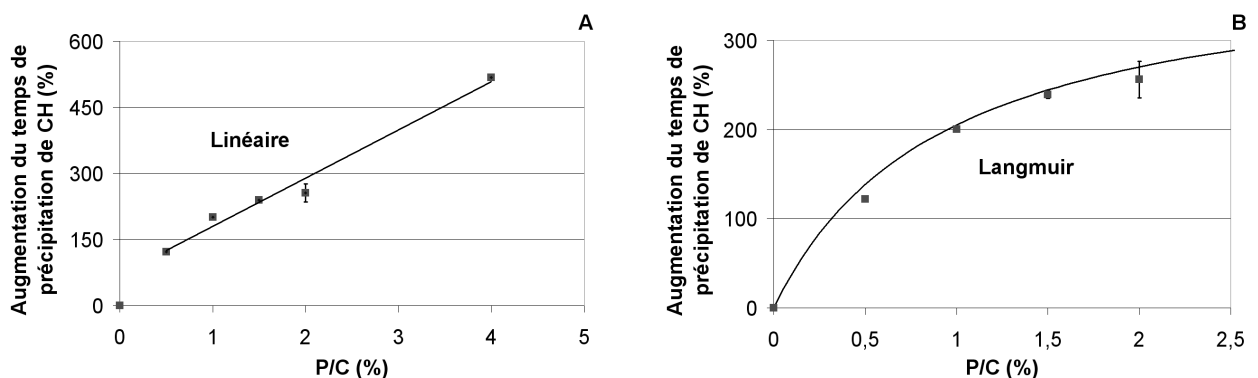


Figure 66 : Variation du retard sur la précipitation de la portlandite avec le rapport P/c

Le paramètre expérimental clef pour le retard sur le début de la précipitation de la portlandite est sans conteste le rapport massique polymère sur ciment. Ce résultat indique un mode d'action des éthers de cellulose plutôt par adsorption et écarte à nouveau les hypothèses d'effet de "barrière de diffusion" ou de complexation d'ions en solution.

V.B Les phénomènes de dissolution

V.B.1 La dissolution des éthers de cellulose

L'éther de cellulose se présente sous la forme d'une poudre. Pour réaliser un mélange sec de mortier, la poudre d'éther de cellulose est ajoutée au ciment (puis au filler et au sable). La vitesse de dissolution d'un éther de cellulose est directement liée à la granulométrie de la poudre, ainsi qu'à la structure du polymère (masse moléculaire et degré de substitution). Les éthers de cellulose sont réputés être d'autant plus solubles dans les solvants polaires que leur température de dissolution est faible.

Des variations importantes de solubilité des éthers de cellulose pourraient ainsi expliquer les différents comportements de retard d'hydratation observés en fonction de la structure de l'éther de cellulose (cf. chapitre III). Pour s'affranchir de la vitesse de dissolution de l'éther de cellulose, le ciment est hydraté dans une solution d'hydroxyde de calcium dans laquelle le polymère a été préalablement dissout ($P/C = 2\%$, $L/s = 20$ et $[Ca(OH)_2] = 20\text{ mM}$). Or, l'augmentation du temps de la précipitation de portlandite dans ces conditions opératoires est identique à celle obtenue lors de l'hydratation d'un mélange de poudre d'éther de cellulose et de ciment dans une solution d'hydroxyde de calcium (*figure 67*).

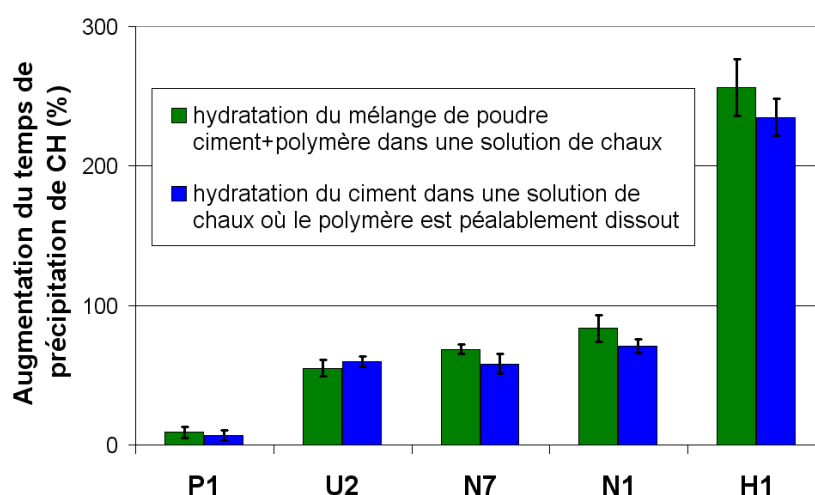


Figure 67 : Influence de la dissolution des adjuvants sur la précipitation de la portlandite

Il semble que la vitesse de dissolution de l'éther de cellulose ne joue aucun rôle particulier sur le début de la précipitation de la portlandite.

V.B.2 La dissolution du C_3S est-elle bloquée ?

Au cours de l'hydratation du C_3S en présence d'éther de cellulose, en particulier avec H1, une période de faible activité apparaît au début de l'hydratation (*figure 68*). De nombreux polymères peuvent présenter un effet inhibiteur de dissolution [Stumm, 1997]. Pour expliquer l'augmentation de la durée de ce pseudo-plateau conductimétrique en présence d'éther de cellulose, l'hypothèse d'un blocage de la dissolution du C_3S peut être envisagée. Pour évaluer la pertinence d'une telle hypothèse, nous avons adapté des stratégies expérimentales initialement développées par Damidot pour l'étude des facteurs influençant la germination et la croissance de différents hydrates [Damidot et al., 1997].

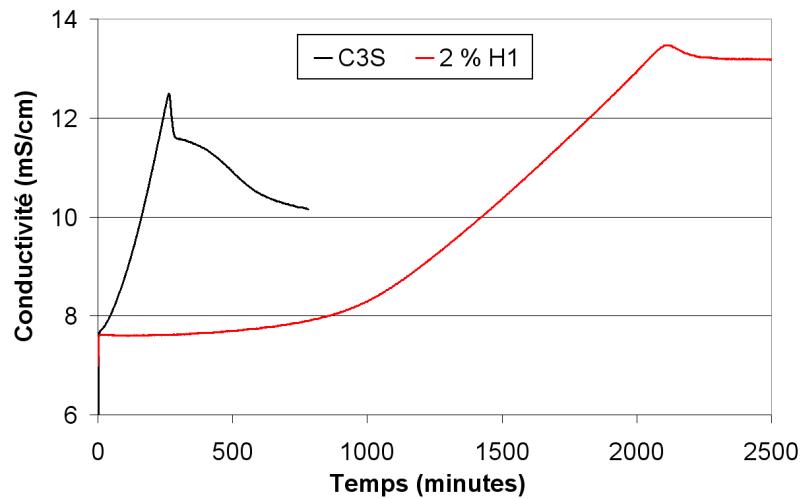


Figure 68 : Hydratation du C_3S , $L/S = 20$, $P/C = 2 \%$, $[Ca(OH)_2] = 20 \text{ mM}$

La force motrice de l'hydratation est la faible solubilité des hydrates qui se forment, au regard des anhydres qui se dissolvent. Ainsi, il existe une compétition pour rejoindre deux états d'équilibre qui ne peuvent pas être atteints simultanément : l'équilibre de la phase aqueuse avec le C_3S hydroxylé et l'équilibre de la phase aqueuse avec le C-S-H. La période initiale de faible activité correspond à une limitation des concentrations ioniques de la solution.

En absence d'adjuvant, Damidot a montré que cette limitation des concentrations ioniques n'était pas induite par un équilibre de la phase aqueuse avec le C_3S hydroxylé. En fait, la limitation des concentrations ioniques seraient déterminée par le chemin cinétique de la phase aqueuse qui suivrait la frontière de sursaturation critique par rapport au C-S-H [Damidot et al., 1997].

L'augmentation importante de la durée de la période de faible activité pourrait être le signe d'un effet inhibiteur des éthers de cellulose sur la dissolution du C_3S ou sur la précipitation du C-S-H. Dans ces conditions, il apparaît intéressant d'examiner si, en présence d'adjuvant, la limitation des concentrations ioniques est induite par les valeurs de sursaturation atteintes par rapport au C-S-H ou par l'équilibre de la phase aqueuse avec le C_3S . Un ajout différé de C_3S est réalisé durant la période de faible activité de l'hydratation du C_3S en présence de H1. Cet ajout induit la formation d'un nouveau pseudo-plateau conductimétrique, mais à une valeur de conductivité plus importante (*figure 69*). L'ajout différé de C_3S semble induire une augmentation de la sursaturation par rapport au C-S-H. Logiquement, des courbes conductimétriques avec autant de paliers que d'ajouts successifs de C_3S sont obtenues. Ce comportement est parfaitement similaire aux expériences d'ajout différé lors de l'hydratation du C_3S sans adjuvant, qui avait déjà été réalisées par Damidot [Damidot et al., 1997]. Par conséquent, ce résultat indique que même en présence d'adjuvant la phase aqueuse n'est pas en équilibre avec le C_3S .

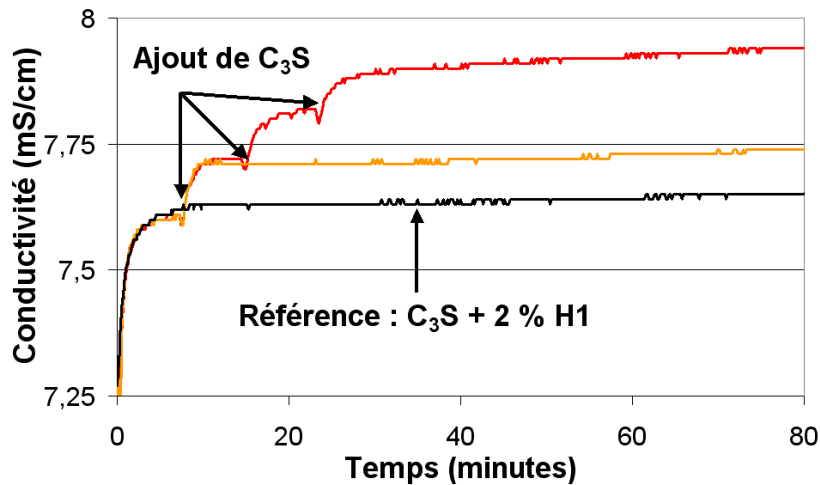


Figure 69 : Ajouts différés de C_3S avec $L/s = 40$, $P/c = 2\%$, $[Ca(OH)_2] = 20 \text{ mM}$

Ainsi, de manière analogue à ce qui avait été montré par Damidot sur l'hydratation du C_3S , et bien que la période de faible activité présente une durée très importante en présence d'éther de cellulose, il semble que dans tous les cas la dissolution du C_3S ne soit pas bloquée durant la période de limitation des concentrations ioniques. En fait, cette limitation des concentrations ioniques en présence d'éther de cellulose seraient à nouveau déterminées par le degré de sursaturation atteint par rapport au C-S-H, mais également par la vitesse de dissolution du C_3S qui modifie cette valeur de sursaturation.

L'ajout différé d'eau est également étudié durant le pseudo-plateau conductimétrique. Après cet ajout, une chute de la conductivité engendrée par l'effet dilution intervient (*figure 70 A*). Ensuite, la conductivité augmente à nouveau grâce à la reprise de la dissolution du C_3S , compensant l'effet dilution jusqu'à atteindre le même pseudo-plateau conductimétrique précédent l'ajout différé d'eau. En effet, l'ajout d'eau ne modifiant pas la sursaturation atteinte par rapport au C-S-H, le même pseudo-plateau conductimétrique est nécessairement retrouvé. Ainsi la dissolution du C_3S n'est pas bloquée, mais la composition de la phase aqueuse correspondant au pseudo-plateau conductimétrique est limitée par la sursaturation par rapport au C-S-H. Enfin, un ajout différé de C-S-H est réalisé lors du pseudo-plateau conductimétrique de l'hydratation du C_3S en présence de H1. Une chute brutale de la conductivité indique une consommation d'hydroxyde de calcium par le C-S-H et une précipitation de C-S-H. La conductivité augmente alors assez rapidement et le pseudo-plateau conductimétrique ne se reforme pas (*figure 70 B*). Le C-S-H ajouté diminue la sursaturation par rapport au C-S-H. Ainsi, une précipitation massive de C-S-H a lieu à partir des ions accumulés en solution, mettant un terme à la période de faible activité de l'hydratation durant laquelle les concentrations ioniques sont limitées.

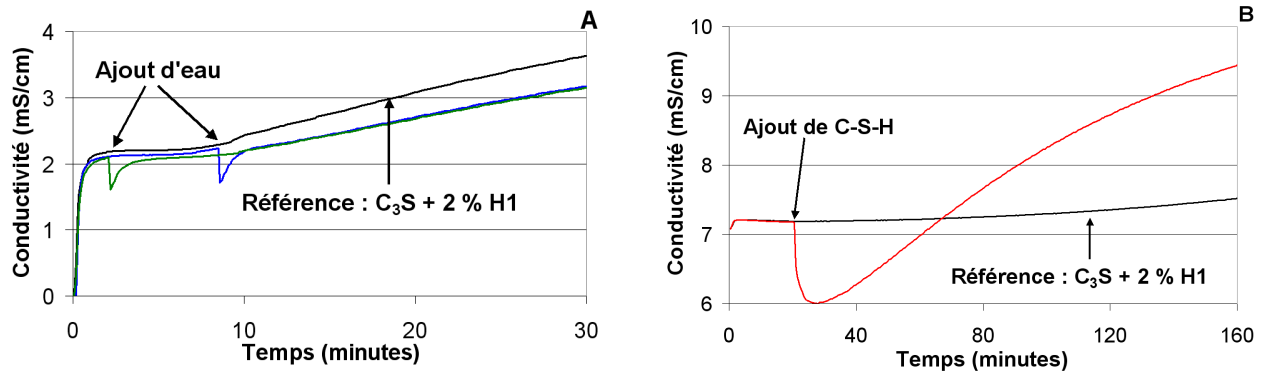


Figure 70 : Ajout différé d'eau avec $L/S = 70$, $P/C = 2\%$ dans l'eau (A) et ajout différé de C-S-H avec $L/S = 160$, $P/C = 2\%$, $[Ca(OH)_2] = 20 \text{ mM}$ (B)

En présence d'éther de cellulose, la dissolution du C_3S n'est pas bloquée mais la composition de la phase aqueuse est uniquement limitée par le degré de sursaturation atteint par rapport au C-S-H. L'accélération de la germination du C-S-H permet de mettre fin à cette période de faible activité. Il apparaît ainsi plus crédible d'attribuer la durée importante du pseudo-plateau conductimétrique à une action de H1 sur la germination-croissance du C-S-H, plutôt que sur la dissolution du C_3S .

V.B.3 Cinétique de dissolution des phases cimentaires

L'influence des éthers de cellulose sur la dissolution des phases cimentaires est examinée. Pour ce faire, il est nécessaire de se placer dans des conditions expérimentales très particulières permettant d'étudier uniquement le phénomène de dissolution pure. Ainsi, des expériences sont effectuées avec des rapports massiques liquide sur solide très élevés (5000 ou 130 000) pour ne jamais atteindre la sursaturation maximale par rapport au C-S-H et donc sa précipitation. Ce type de protocole a déjà été utilisé avec succès par d'autres expérimentateurs [Benard, 2005; Nicoleau, 2004; Peschard, 2003]. La dissolution pure des phases cimentaires est suivie par conductimétrie. La quantité de C_3S dissoute est alors évaluée à partir du profil conductimétrique directement proportionnel à l'évolution de la concentration en ions calcium.

Dans un premier temps, les cinétiques de dissolution sont réalisées dans l'eau avec un rapport L/s de 5000, sous flux d'argon pour éviter la carbonatation. Nous avons choisi de garder la même concentration en éther de cellulose que pour les expériences de conductimétrie du chapitre III (soit 1 g.L^{-1}). L'étude de l'impact de 5 éthers de cellulose sur la dissolution du C_3S , du C_3A , du gypse et du ciment gris est ainsi entreprise. Les éthers de cellulose sélectionnés sont les mêmes que ceux déjà étudiés pour l'étude de la dégradation alcaline au chapitre IV. Leur structure est détaillée dans le *tableau 11* (cf. paragraphe IV.B.1). Afin d'être concis, seuls les résultats de dissolution pour le C_3S et le C_3A sont illustrés sur la *figure 71*. Finalement, il apparaît que l'ensemble des résultats obtenus dans ces conditions opératoires est cohérent, et indique une influence négligeable des éthers de cellulose sur la cinétique de dissolution des phases cimentaires.

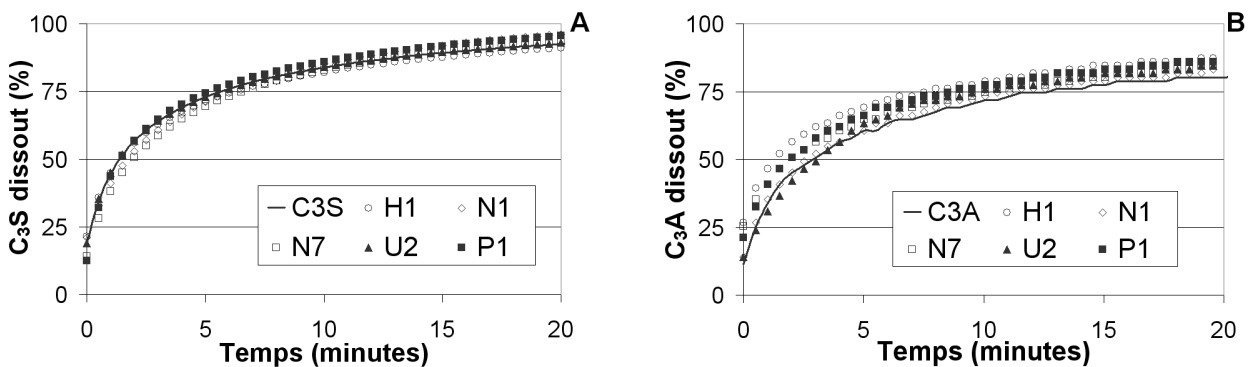


Figure 71 : Impact des éthers de cellulose sur la dissolution du C_3S (A) et du C_3A (B) avec $L/s = 5000$, $[P] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ dans l'eau

Mais la concentration en hydroxyde de calcium est un paramètre très influent sur la cinétique de dissolution. Lors des expériences de dissolution dans l'eau, le système est loin de l'équilibre de dissolution du C_3S . Ainsi, la vitesse de dissolution peut-être considérée comme indépendante de l'écart à l'équilibre. Les processus de transport à l'interface C_3S -solution pilote alors la vitesse de dissolution et la libération des ions en solution. En revanche, lors des expériences de dissolution dans une solution d'hydroxyde de calcium, le système est relativement proche de l'équilibre avec le C_3S . La vitesse de dissolution est alors susceptible de diminuer sensiblement comme nous pouvons le constater sur la *figure 72* [Nicoleau, 2004].

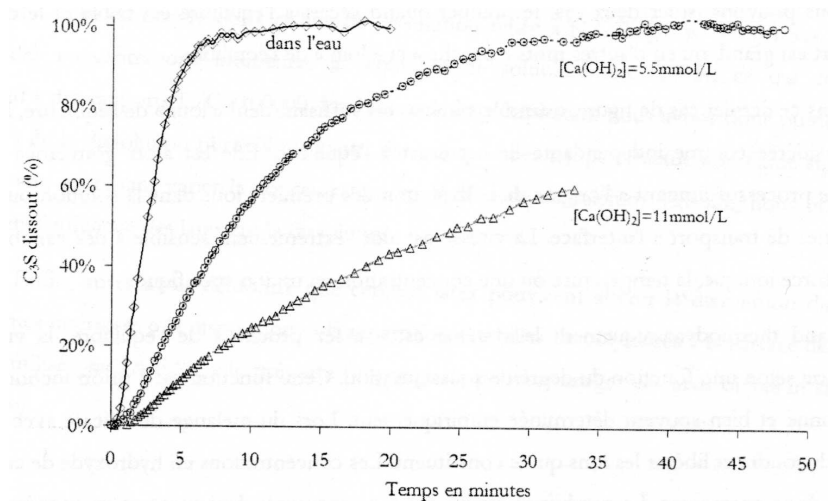


Figure 72 : Dissolution du C_3S pour différentes $[Ca(OH)_2]$ [Nicoleau, 2004]

En outre, montrer qu'un polymère n'a pas d'influence sur la dissolution du C_3S , dans l'eau et en milieu très dilué, est une condition nécessaire mais pas suffisante pour conclure sur son impact lors de la dissolution du C_3S . Pour un rapport L/s égal à 130 000, alors que les latex n'ont aucune influence significative sur la dissolution du C_3S dans l'eau, ces adjuvants présentent un effet inhibiteur de dissolution du C_3S assez important dans une solution avec une concentration en hydroxyde de calcium de 10 mM [Nicoleau, 2004]. Il apparaît donc très important de déterminer les cinétiques de dissolution des phases cimentaires en présence d'éther de cellulose avec un rapport L/s élevé (de l'ordre de 130 000) et une concentration en hydroxyde de calcium égale à 10 mM. Dans ces conditions opératoires, et contrairement aux résultats obtenus par Nicoleau sur les latex, les éthers de cellulose ont une nouvelle fois un impact mineur sur la dissolution du C_3S et du C_3A (*figure 73*).

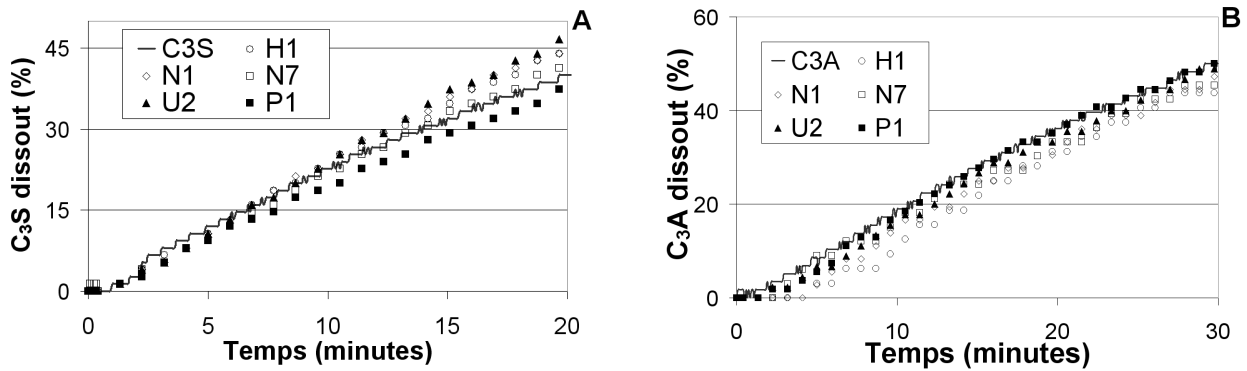


Figure 73 : Impact des éthers de cellulose sur la dissolution du C₃S (A) et du C₃A (B) avec $L/s = 130\,000$, $[P] = 1\text{ g.L}^{-1}$ et $[Ca(OH)_2] = 10\text{ mM}$

Enfin, les cinétiques de dissolution sont étudiées dans des conditions opératoires identiques à celles des expériences de conductimétrie réalisées au chapitre III avec un L/s de 20 et un P/c de 2 %. Par contre, avec ce rapport L/s assez faible, la sursaturation maximale initiale par rapport au C-S-H est atteinte assez rapidement. Il est donc nécessaire de suivre les tous premiers instants de l'hydratation, qui sont les seuls susceptibles de rendre compte de la phase de dissolution pure. Sur la *figure 74* sont représentés les résultats pour l'hydratation d'un ciment gris. Aucun impact significatif des éthers de cellulose sur la dissolution des phases cimentaires n'est une fois encore observé pour ces conditions opératoires.

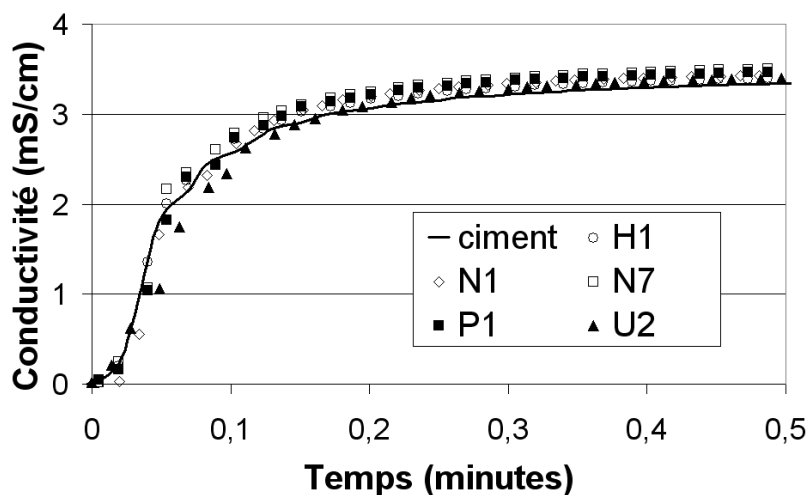


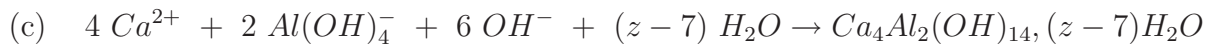
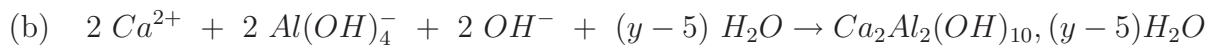
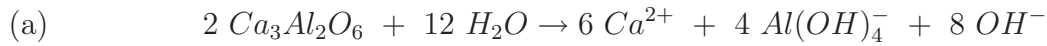
Figure 74 : Dissolution d'un ciment gris dans l'eau avec $L/s = 20$ et $P/c = 2\%$

L'ensemble de nos résultats expérimentaux indiquent que les éthers de cellulose ont une influence négligeable sur l'étape de dissolution pure intervenant lors de l'hydratation des différentes phases cimentaires anhydres.

V.C La précipitation des hydroaluminates de calcium

Pour déterminer l'action des éthers de cellulose spécifiquement sur la précipitation des hydroaluminates de calcium, l'hydratation du C_3A , dépourvue de source de sulfate et dans une solution d'hydroxyde de calcium, est examinée. L'hydratation du C_3A se résume à la formation d'hydroaluminates métastables qui disparaissent au profit de l'hydrogrenat C_3AH_6 . Il est communément reconnu que les hydroaluminates de calcium formés sont C_2AH_8 et C_4AH_{13} . Néanmoins, des résultats récents indiquent qu'il faut envisager non plus l'existence d'hydrates de stoechiométries parfaitement définies, mais plutôt d'hydroaluminates de calcium dont la stoechiométrie varie continûment avec les concentrations ioniques en solution, dans un domaine de solution solide dont les pôles seraient C_2AH_8 et C_4AH_{13} [Minard, 2003]. D'après ces travaux, l'hydratation du C_3A dans une solution d'hydroxyde de calcium peut alors être décomposée en trois périodes distinctes :

- ▷ Période 1 : Dissolution du C_3A et précipitation d'hydroaluminates de calcium avec un rapport $Ca/Al > 1,5$. La précipitation de C_4AH_{13} est envisageable car pour cet hydrate, $Ca/Al = 2$. Néanmoins, il semble plus pertinent de considérer la précipitation d'hydroaluminates de calcium de type C_2AH_y et C_4AH_z avec un rapport $Ca/Al > 1,5$ [Minard, 2003] (équation 11).
- ▷ Période 2 : Dissolution du C_3A et précipitation d'hydroaluminates de calcium avec un rapport $Ca/Al = 1,5$. La précipitation d'une mole de C_2AH_8 et C_4AH_{13} pour 2 moles de C_3A dissout est donc possible. Néanmoins, l'hypothèse la plus vraisemblable semble la précipitation d'une solution solide d'hydroaluminates de calcium dont les pôles sont C_2AH_8 et C_4AH_{13} avec un rapport Ca/Al égal à 1,5 (équation 11).
- ▷ Période 3 : Dissolution des hydroaluminates et formation de l'hydrogrenat C_3AH_6 .



Equation 11 : Hydratation du C_3A sans sulfate et dans une solution d'hydroxyde de calcium

Le suivi conductimétrique et le dosage des ions calcium et aluminates sont des outils particulièrement performants pour déterminer les différentes étapes de l'hydratation du

C_3A sans sulfate. Nos résultats expérimentaux sont représentés sur la *figure 75*. Il est également possible de rendre compte de l'évolution de ces concentrations ioniques en solution par rapport à la solubilité des différents hydrates susceptibles de précipiter. Il suffit pour cela de reporter les concentrations synchrones en calcium et en aluminates sur le diagramme chaux-alumine-eau (*figure 76*). Trois périodes distinctes sont observées :

- ▷ Période 1 : La solution interstitielle est immédiatement sursaturée par rapport à l'hydroaluminate de calcium C_4AH_{13} et à l'hydrogrenat C_3AH_6 (*figure 76*). En outre, le système est très proche de la courbe de solubilité de l'hydrate C_2AH_8 , sans pour autant être clairement sursaturé par rapport à celui-ci. La chute de la concentration en ions calcium, ainsi que l'augmentation de la concentration en ions aluminates (*figure 75*), indiquent une dissolution du C_3A et une précipitation d'hydroaluminates de calcium avec un rapport $C_a/Al > 1,5$ (*équation 11*).
- ▷ Période 2 : Un palier de la concentration en ions calcium et aluminates apparaît. L'état du système est donc stationnaire et se situe sur le diagramme chaux-alumine-eau (*figure 76*) au niveau de l'intersection entre les courbes de solubilité de C_2AH_8 et C_4AH_{13} . Cet état stationnaire, entre la dissolution du C_3A et la précipitation des hydroaluminates métastables, s'établit de telle sorte que la stœchiométrie des produits qui précipitent, en terme de rapport C_a/Al , est identique à la stœchiométrie du C_3A qui se dissout. Ainsi, les vitesses de précipitation des hydroaluminates de calcium s'établissent afin d'obtenir un rapport $C_a/Al = 1,5$ (*équation 11*).
- ▷ Période 3 : L'apparition massive de l'hydrogrenat C_3AH_6 est mis en évidence par diffractométrie des rayons X. Cette précipitation de C_3AH_6 s'accompagne d'une augmentation de la concentration en hydroxyde de calcium, qui pourrait être attribuée à la dissolution de C_4AH_{13} , qui est surstœchiométrique par rapport à C_3AH_6 . Or la solution est sursaturée par rapport à C_4AH_{13} , qui ne peut donc pas se dissoudre (*figure 76*). Cette observation conforte l'hypothèse considérant l'existence d'une solution solide dont les pôles sont C_2AH_8 et C_4AH_{13} . Pour les trois périodes d'hydratation, nos résultats expérimentaux sont cohérents avec le mécanisme proposé par Minard.

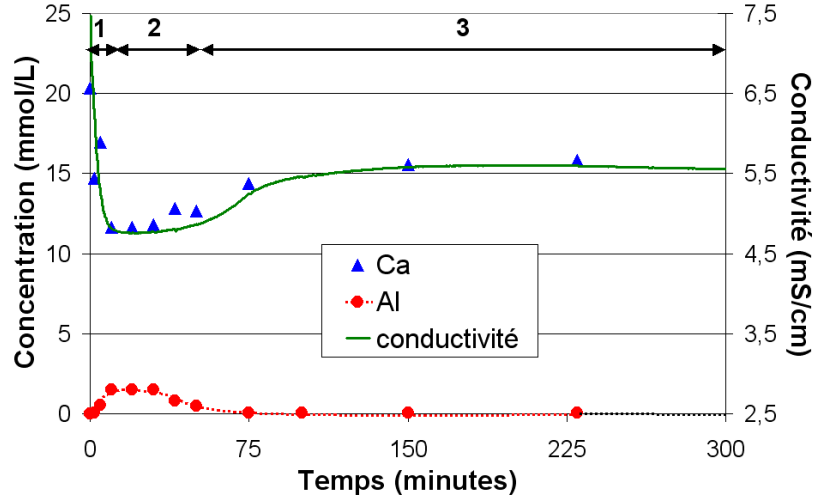


Figure 75 : Hydratation du C_3A sans sulfate avec $L/s = 20$ et $[Ca(OH)_2] = 20$ mM

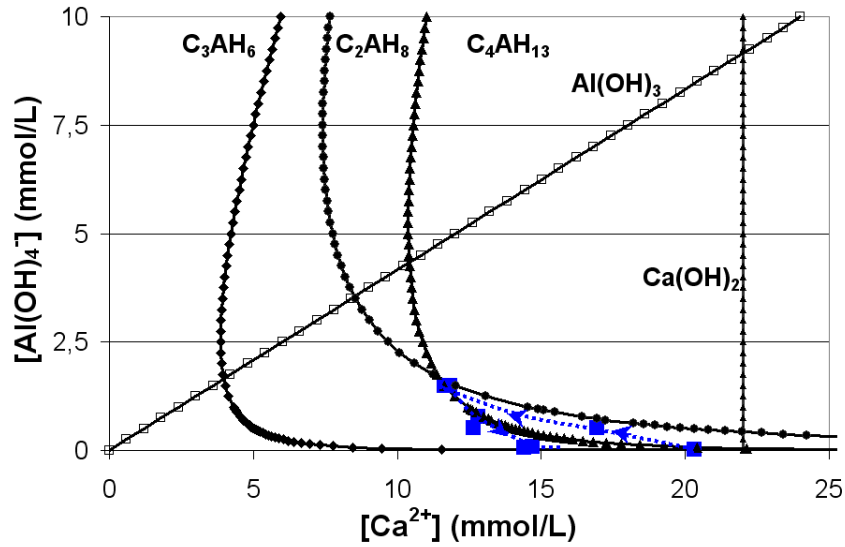


Figure 76 : Diagramme chaux-alumine-eau et chemin associé à l'hydratation du C_3A sans sulfate et dans une solution d'hydroxyde de calcium ($L/s = 20$ et $[Ca(OH)_2] = 20$ mM)

L'hydratation du C_3A dans une solution d'hydroxyde de calcium sans sulfate est considérablement modifiée par l'éther de cellulose, qui présente un effet inhibiteur (*figure 77 A*). Ce ralentissement est plus ou moins marqué suivant la molécule introduite. L'adsorption des éthers de cellulose sur les hydroaluminates de calcium (obtenue par hydratation du C_3A durant 30 minutes à $L/s = 20$ et $[Ca(OH)_2] = 20$ mM) sont réalisées d'après le protocole décrit au paragraphe II.D. Il apparaît que plus l'éther de cellulose présente une adsorption importante sur les hydroaluminates de calcium, plus son effet inhibiteur sur l'hydratation du C_3A sans sulfate est conséquente (*figure 77 B*).

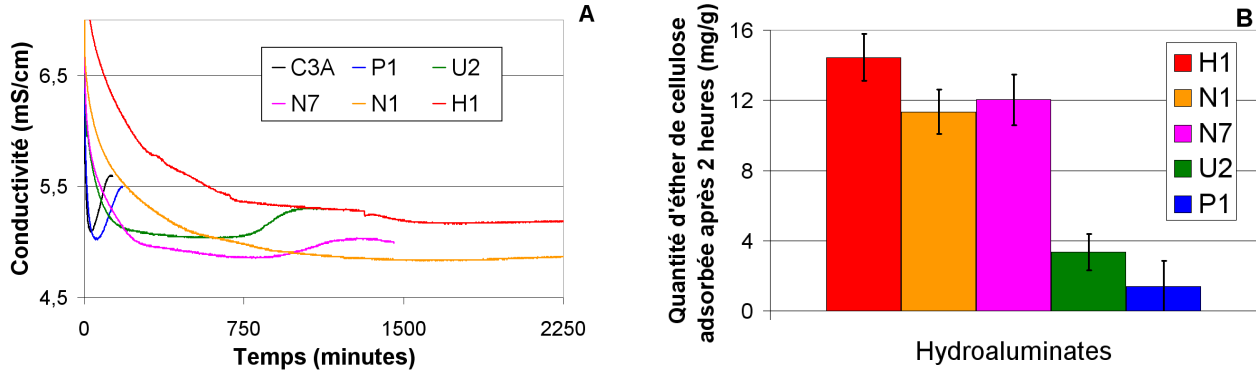


Figure 77 : Hydratation du C_3A sans gypse avec $L/s = 20$, $P/C = 2 \%$ et $[Ca(OH)_2] = 20 \text{ mM}$ (A) et adsorption des éthers de cellulose pour une concentration initiale de 15 mg/g (B)

Pour mieux comprendre le mode d'action des éthers de cellulose sur l'hydratation du C_3A , sans sulfate et dans une solution d'hydroxyde de calcium, le cas de la molécule H1 qui induit l'effet inhibiteur le plus conséquent est examiné. L'évolution de la conductivité et de la concentration en ions calcium et aluminates est reportée sur la *figure 78*. Le chemin associé à l'hydratation du C_3A , sans sulfate et en présence de H1, est tracé sur le diagramme chaux-alumine-eau (*figure 79*). Deux périodes sont observées :

- ▷ Période 1 : La solution interstitielle est immédiatement sursaturée par rapport à l'hydroaluminate de calcium C_4AH_{13} et à l'hydrogrenat C_3AH_6 . Mais contrairement à l'hydratation sans éther de cellulose, il apparaît cette fois-ci que la solution devient également sursaturée par rapport à l'hydrate C_2AH_8 (*figure 79*). La chute de la concentration en ions calcium est très lente comparativement à l'hydratation du C_3A sans adjuvant, alors que l'augmentation de la concentration en ions aluminates est bien plus importante (*figure 78*). Ce comportement témoigne du ralentissement simultané de la vitesse de dissolution du C_3A et de précipitation des hydroaluminates de calcium. À la fin de cette période, la quantité d'hydroaluminates précipitée est si faible que le C_3A est la seule phase cristalline identifiée par DRX.
- ▷ Période 2 : La solution rejoint alors la courbe de solubilité de C_4AH_{13} (*figure 79*). Le chemin cinétique associé à cette seconde période semble suivre la courbe de solubilité de C_4AH_{13} . La concentration en hydroxyde de calcium reste alors constante, tandis que les ions aluminate sont lentement consommés (*figure 78*). Cette observation peut être le signe d'une précipitation d'hydroaluminates de calcium.

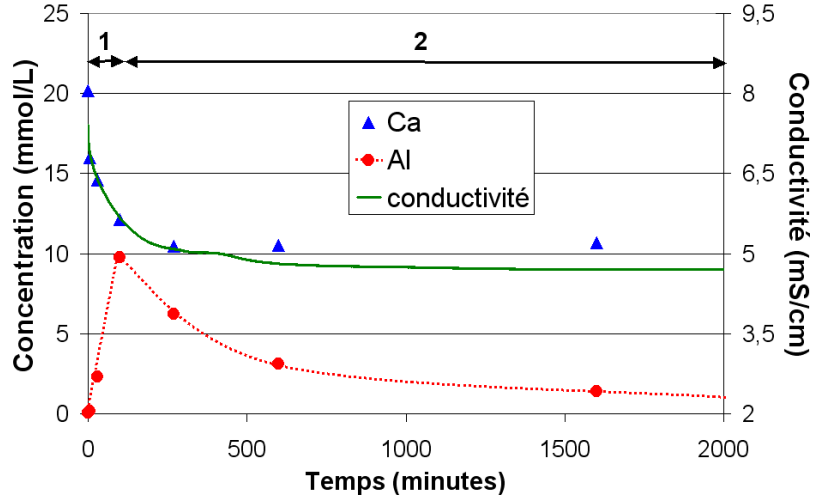


Figure 78 : Hydratation du C₃A avec H1, L/s = 20, P/c = 2 % et [Ca(OH)₂] = 20 mM

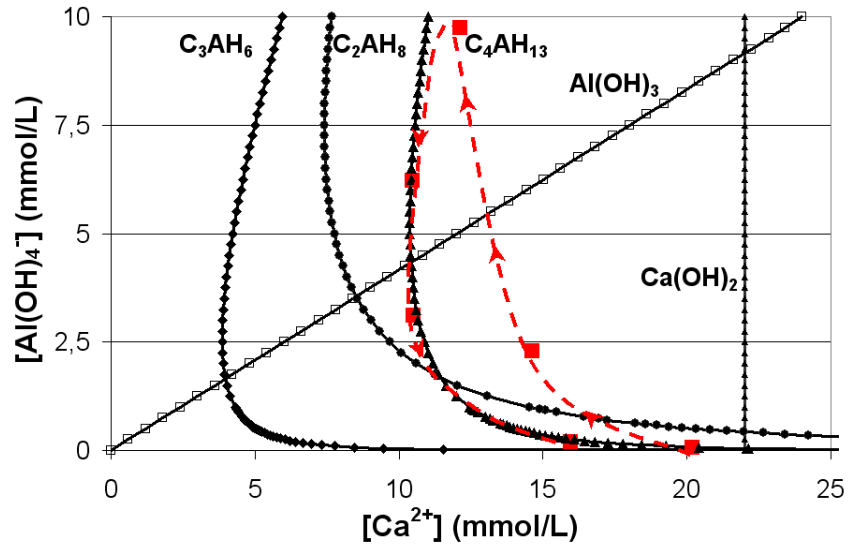


Figure 79 : Diagramme chaux-alumine-eau et chemin associé à l'hydratation du C₃A sans sulfate en présence de H1 avec L/s = 20, P/c = 2 % et [Ca(OH)₂] = 20 mM

Nos observations montrent indéniablement un ralentissement aussi bien de la dissolution du C₃A, que de la précipitation des hydroaluminates de calcium. Néanmoins, il est probable que l'action des éthers de cellulose ne soit ciblée que sur un seul de ces deux processus. En effet, comme nous l'avons montré dans le premier chapitre de ce mémoire, les vitesses de dissolution et de précipitation sont interdépendantes dans le cas du C₃S (cf. paragraphe I.A.3.c). Par exemple, il est concevable qu'un effet inhibiteur des éthers de cellulose sur la précipitation des hydroaluminates de calcium entraîne en conséquence une baisse de la vitesse de dissolution du C₃A.

Au regard de la corrélation entre les résultats d'adsorption des éthers de cellulose sur les hydroaluminates de calcium et l'effet inhibiteur sur la vitesse d'hydratation (*figure 77*), il semble plus probable de considérer un effet inhibiteur des éthers de cellulose sur la précipitation des hydroaluminates de calcium, plutôt que sur la dissolution du C_3A . En outre, d'après les conclusions du paragraphe V.B, l'impact des éthers de cellulose sur la dissolution des phases anhydres semble très faible dès que la précipitation des hydroaluminates de calcium commence. Ce résultat renforce notre hypothèse selon laquelle l'action des éthers de cellulose est plutôt ciblée sur les hydroaluminates de calcium.

Le mécanisme d'inhibition de la précipitation des hydroaluminates de calcium pourrait ainsi être relié aux phénomènes d'adsorption des éthers de cellulose. Les résultats obtenus au chapitre III montrent que les mécanismes faisant intervenir les degrés de substitution comme des paramètres clefs doivent retenir toute notre attention. Or, le nombre et la nature des groupements greffés représentent des paramètres clefs pour l'adsorption des éthers de cellulose sur les phases minérales. Notre hypothèse sur l'interaction éther de cellulose- C_3A est donc plutôt cohérente avec les résultats obtenus précédemment concernant l'influence des paramètres moléculaires sur le retard de précipitation de la portlandite.

Mécanisme envisageable pour l'hydratation du C_3A sans gypse :

Les éthers de cellulose ayant une forte capacité d'adsorption sur les hydroaluminates de calcium, les processus de germination-croissance de ces phases hydratées sont perturbés. Ainsi, il est nécessaire d'atteindre une sursaturation élevée par rapport aux hydroaluminates de calcium pour que ces hydrates précipitent. En outre, les vitesses de dissolution et de précipitation étant interdépendantes, ce blocage de la précipitation des hydroaluminates de calcium par les éthers de cellulose induit certainement une baisse de la vitesse de dissolution du C_3A comparativement à l'hydratation sans éther de cellulose.

Les éthers de cellulose ralentissent la précipitation des hydroaluminates de calcium. Le mécanisme d'inhibition de la précipitation des hydroaluminates de calcium semble lié à la propension des éthers de cellulose à s'adsorber sur ces phases hydratées.

V.D La précipitation de l'ettringite

L'impact des éthers de cellulose sur la précipitation de l'ettringite est évalué en étudiant l'hydratation du C_3A dans une solution d'hydroxyde de calcium ainsi qu'en présence de gypse (utilisé comme source de sulfate). Plus précisément, deux conditions d'hydratation sont successivement examinées en fonction de la quantité de gypse initialement introduite. Avec un rapport massique gypse sur C_3A de 2 % et un L/s de 20, tout le gypse introduit est rapidement dissout dès les premières minutes d'hydratation. Avec un rapport massique gypse sur C_3A de 10 % et un L/s de 20, l'hydratation du C_3A s'effectue en présence d'un réservoir de gypse solide qui s'amointrit pour fournir des ions sulfate en solution au fur et à mesure que ceux-ci sont consommés lors de la précipitation de l'ettringite.

En présence de sulfate, l'hydratation du C_3A consiste d'abord à former de l'ettringite, qui est un trisulfoaluminate de calcium hydraté. Après épuisement des ions sulfate, la précipitation d'hydroaluminates de calcium intervient (car sans sulfate, un retour au cas de l'hydratation du C_3A examiné au paragraphe V.C est observé). Ensuite, le monosulfoaluminate de calcium hydraté précipite, car celui-ci est devenu thermodynamiquement plus stable que l'ettringite qui va alors se dissoudre. Ainsi, d'après des travaux récents réalisés sur l'hydratation des phases aluminates [Minard, 2003], le mécanisme d'hydratation du C_3A en présence de gypse peut-être décomposé en deux étapes :

- ▷ Période 1 : Lors des premières secondes d'hydratation, la dissolution du C_3A , du gypse et la précipitation d'hydroaluminates de calcium est envisageable. Assez rapidement, la précipitation des hydroaluminates de calcium va laisser place à la précipitation de l'ettringite, tandis que le C_3A et le gypse vont continuer à se dissoudre. Si la quantité de gypse introduit initialement est suffisamment importante, la période de formation de l'ettringite peut coïncider avec la consommation progressive d'un réservoir de gypse solide fournissant les ions sulfate nécessaires à cette précipitation.
- ▷ Période 2 : Une fois tous les ions sulfate consommés par la précipitation de l'ettringite, la précipitation massive d'hydroaluminates de calcium peut intervenir. Enfin, une fois devenu plus stable, le monosulfoaluminate de calcium hydraté précipite et l'ettringite se dissout.

L'évolution de la conductivité, de la concentration en ions calcium, aluminat et sulfate est reportée sur la *figure 80*. Deux périodes sont identifiables :

- ▷ Période 1 : Durant la première minute d'hydratation, une baisse de conductivité de $0,35 \text{ mS.cm}^{-1}$ est observée (*figure 80*). Cette chute de conductivité est en accord avec l'hypothèse d'une précipitation instantanée d'hydroaluminates de calcium, alors même que des ions sulfate sont présents en solution. Avec un rapport de 2 % massique de gypse par rapport au C_3A , aucun réservoir de gypse solide n'est distingué. Ainsi avec nos conditions expérimentales, la concentration en calcium diminue continûment alors que la concentration en sulfate atteint un maximum puis décroît de manière linéaire jusqu'à une concentration nulle. Ce comportement s'explique en considérant la dissolution du C_3A et la précipitation de l'ettringite.
- ▷ Période 2 : Une chute brutale de la conductivité et de la concentration en ions calcium intervient dès que la concentration en ions sulfate devient nulle. Dans le même temps, la concentration en ions aluminat augmente brusquement (*figure 80*). Ces observations sont cohérentes avec la précipitation massive d'hydroaluminates de calcium et la dissolution du C_3A , dès l'épuisement des ions sulfate. En effet, l'hydratation du C_3A , en absence de sulfate et dans une solution saturée par rapport à la portlandite, conduit à la précipitation d'hydroaluminates de calcium en consommant des ions calcium et libérant des ions aluminat en solution (d'où la chute de conductivité). Après cette précipitation massive d'hydroaluminates de calcium, les concentrations en calcium et en aluminium se stabilisent respectivement à 9,5 et 3 mM. La transformation très lente de l'ettringite en monosulfoaluminat de calcium a alors lieu.

Pour confirmer l'existence du réservoir de gypse solide durant la période 1, l'hydratation de mélanges C_3A -gypse présentant des teneurs initiales en gypse variant de 2 à 20 % est réalisée (*figure 81*). Les résultats montrent un palier conductimétrique à partir 10 % de gypse, dont la durée est d'autant plus longue que la quantité de gypse initialement introduite est importante. Cette durée correspond à la consommation du réservoir solide de gypse, permettant de maintenir la concentration en ions sulfate constante malgré la précipitation de l'ettringite. Mise à part la durée de ce palier, il apparaît que le mécanisme d'hydratation du C_3A est indépendant de la quantité de gypse introduite initialement.

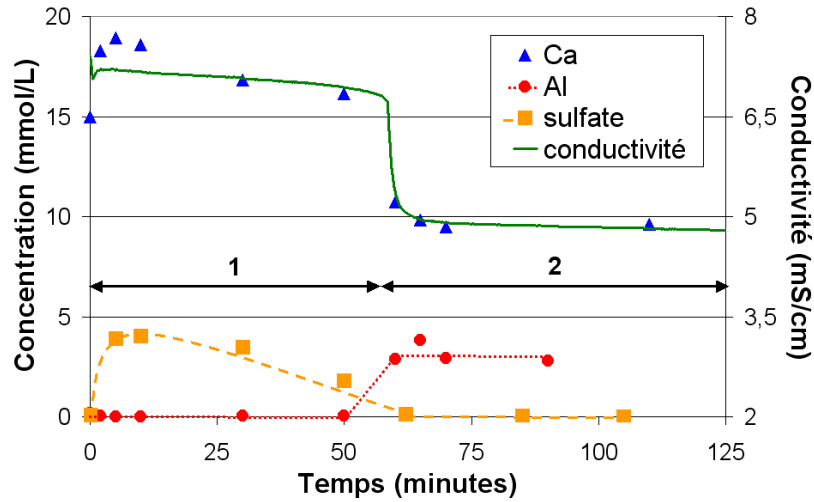


Figure 80 : Hydratation du C₃A avec 2 % de gypse, $L/s = 20$ et $[Ca(OH)_2] = 20$ mM

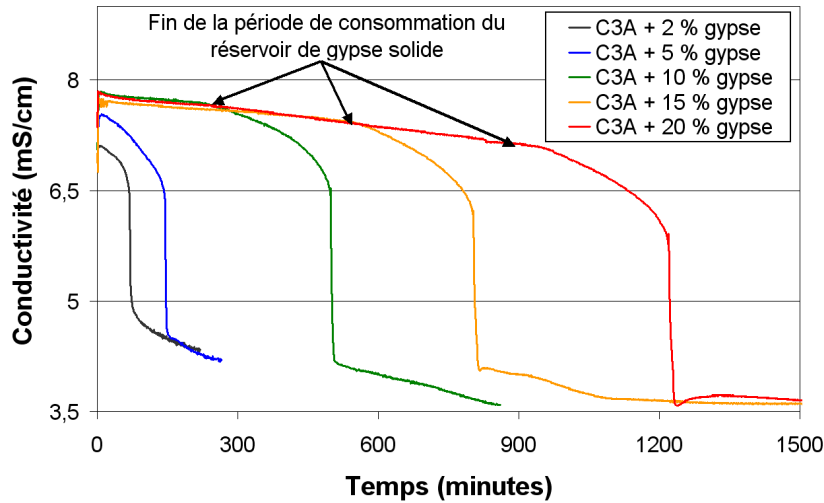


Figure 81 : Hydratation du C₃A avec 2 à 20 % de gypse, $L/s = 20$ et $[Ca(OH)_2] = 20$ mM

La première période de l'hydratation du C₃A en présence de gypse (correspondant à la dissolution du gypse, du C₃A et à la précipitation de l'ettringite) est très peu affectée par l'ajout d'éther de cellulose (*figure 82 A*). La durée pour laquelle tous les ions sulfate issus de la dissolution du gypse sont consommés augmente au maximum de 20 minutes. Ainsi, l'impact des éthers de cellulose sur la dissolution du C₃A, mais également sur la précipitation de l'ettringite, est plutôt faible. *A contrario*, la seconde période d'hydratation, concordant avec la précipitation des hydroaluminates de calcium, est d'autant plus ralentie que l'adsorption des éthers de cellulose sur ces phases hydratées est importante (*figure 82 B*).

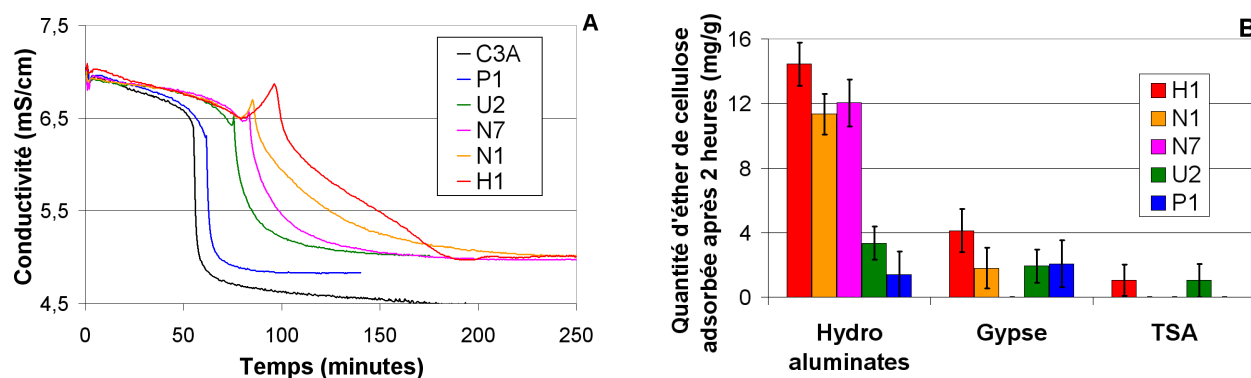


Figure 82 : Hydratation du C_3A avec 2 % de gypse, $L/s = 20$, $P/C = 2$ % et $[Ca(OH)_2] = 20$ mM (A) et adsorption des éthers de cellulose pour une concentration initiale de 15 mg/g (B)

Ainsi, les suivis conductimétriques montrent que l'effet inhibiteur des éthers de cellulose, lors de l'hydratation du C_3A en présence d'ions sulfate, est principalement induit par un ralentissement de la précipitation des hydroaluminates de calcium. L'action des adjuvants sur la dissolution du gypse, du C_3A et sur la précipitation de l'ettringite est aussi faible que leur adsorption sur ces phases (*figure 82 B*). Les conclusions concernant l'hydratation du C_3A avec une quantité initiale de gypse importante, constituant un réservoir de gypse solide durant les 200 premières minutes d'hydratation, sont identiques (*figure 83*). Toutefois, le faible impact sur la précipitation de l'ettringite ne semble intervenir que lorsque tout le gypse solide est dissout. L'effet inhibiteur de l'adjuvant sur la précipitation de l'ettringite semble donc corrélé à la concentration en ions sulfate de la solution (qui est maintenue constante à $12,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ durant la période où le réservoir de gypse solide existe).

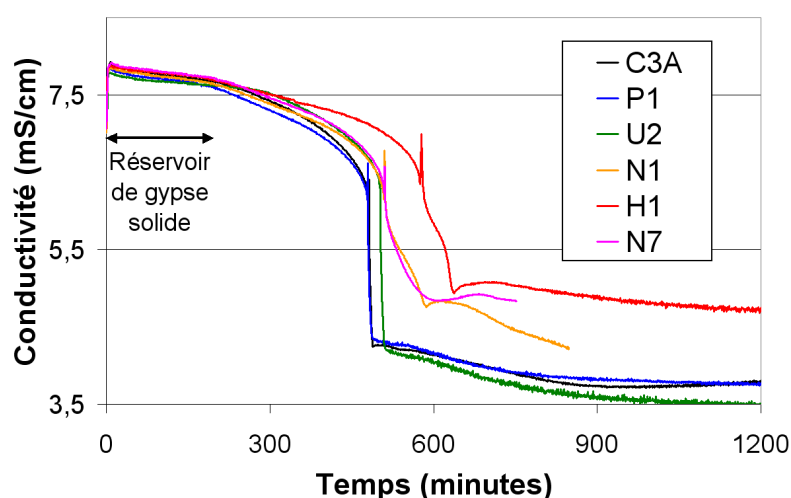


Figure 83 : Hydratation du C_3A avec 10 % de gypse, $L/s = 20$, $P/C = 2$ % et $[Ca(OH)_2] = 20$ mM

Pour comprendre l'action des éthers de cellulose sur l'hydratation du C_3A en présence d'ions sulfate, le cas de la molécule H1, qui induit l'inhibition la plus importante, est examiné. À cette intention, l'évolution de la conductivité mais également de la concentration en ions calcium, sulfate et aluminat est représentée sur la *figure 84*. Trois périodes se distinguent :

- ▷ Période 1 : La précipitation de l'ettringite a lieu grâce aux ions calcium, aluminat et sulfate apportés par la dissolution du gypse et du C_3A . Les expériences étant réalisées avec une assez faible quantité de gypse, aucun réservoir de gypse n'est observable (*figure 84*). Cette partie de l'hydratation est tout à fait similaire à celle observée sans éther de cellulose. Toutefois, le temps pour lequel les ions sulfate sont consommés est plus long d'une dizaine de minutes, comparativement à l'hydratation sans éther de cellulose. Cette observation est cohérente avec l'hypothèse d'un faible ralentissement de la vitesse de précipitation de l'ettringite, et tend à confirmer l'hypothèse d'un impact assez faible des éthers de cellulose sur la dissolution du C_3A .
- ▷ Période 2 : Tous les ions sulfate sont consommés. La précipitation massive des hydroaluminates de calcium, qui se manifeste par une chute importante et brusque de la conductivité et de la concentration en calcium, est alors attendue. Or en présence d'adjuvant, une augmentation de la conductivité et de la concentration en ions calcium est observée (*figure 84*). Cette courte période apparaît extrêmement importante, car elle met en lumière le mode d'action des éthers de cellulose sur l'hydratation du C_3A sans sulfate. Comme le laissait supposer le fait que la période 1 soit très peu affectée par l'ajout de polymère, le ralentissement de la dissolution du C_3A ne semble pas être la cause initiale du retard. Alors que les hydroaluminates de calcium auraient dû précipiter instantanément au début de la période 2, seule la dissolution du C_3A semble intervenir. Ainsi, en présence d'éther de cellulose, le système semble avoir besoin d'atteindre une sursaturation, et donc une force motrice, plus importante pour la précipitation à une faible vitesse des hydroaluminates de calcium. Enfin, un faible effet des éthers de cellulose sur la vitesse de dissolution du C_3A est également observé, car la pente de la partie ascendante diffère selon l'adjuvant introduit (*figure 82 A*).

- ▷ Période 3 : La précipitation des hydroaluminates de calcium a lieu avec une faible vitesse comme en témoigne la lente consommation des ions calcium (*figure 84*). En outre, une augmentation très importante de la concentration en ions aluminate de la solution est observée. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour l'hydratation du C_3A sans sulfate.

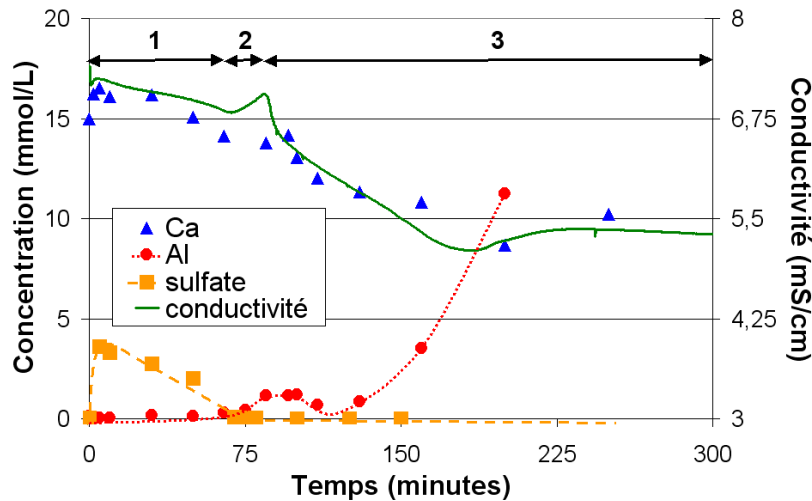


Figure 84 : Hydratation du C_3A avec H1, 2 % de gypse, $L/s = 20$, $P/C = 2\%$ et $[Ca(OH)_2] = 20\text{ mM}$

Mécanisme envisageable pour l'hydratation du système C_3A -gypse :

La synthèse des résultats expérimentaux permet de proposer une hypothèse concernant le mécanisme d'hydratation du système C_3A -gypse-éther de cellulose. Les éthers de cellulose s'adsorbent faiblement sur l'ettringite qui précipite initialement. Les adjuvants ayant un très faible impact cinétique sur la dissolution du C_3A et du gypse, l'effet du polymère est de gêner légèrement la précipitation de l'ettringite. Cette gêne se manifeste par un besoin d'une force motrice de précipitation de l'ettringite légèrement plus élevée, qui se traduit par une sursaturation maximale par rapport à l'ettringite plus importante par rapport à l'hydratation sans polymère. La sursaturation maximale est une frontière cinétique mobile résultant de la compétition entre les processus de dissolution et de précipitation. Or, la dissolution du gypse n'a lieu que lorsqu'un réservoir de gypse solide existe. La position de la sursaturation maximale de l'ettringite, par rapport à la courbe d'équilibre de l'ettringite, est donc fortement dépendante de l'existence ou non d'un réservoir de gypse solide. Cette observation pourrait expliquer le faible effet inhibiteur des éthers de cellulose sur la précipitation de l'ettringite, durant la période où un réservoir de gypse solide perdure.

En effet, tant qu'il reste du gypse solide, le système est fortement sursaturé par rapport à l'ettringite. Une fois tout le gypse dissout, les concentrations ioniques diminuent, et le système devient plus faiblement sursaturé par rapport à l'ettringite. Or la différence de sursaturation maximale par rapport à l'ettringite provoquée par l'éther de cellulose est assez faible. Ainsi, si le système est fortement sursaturé par rapport à l'ettringite, la faible augmentation de sursaturation maximale induite par l'adjuvant est peu significative et n'a pas d'effet cinétique important. Au contraire, si le système est faiblement sursaturé par rapport à l'ettringite, la faible augmentation de sursaturation maximale induite par l'adjuvant devient significative et peut provoquer un effet cinétique important.

Le faible impact cinétique de l'éther de cellulose lors de la période d'hydratation du C_3A en présence d'un réservoir de gypse solide, est une preuve convaincante du fait que l'éther de cellulose n'a pas d'action directe significative sur la vitesse de dissolution du C_3A . Ce résultat confirme les hypothèses émises précédemment, et en particulier un effet inhibiteur ciblé sur la précipitation des hydroaluminates, et non sur la dissolution du C_3A . Une fois tous les ions sulfate consommés, les hydroaluminates doivent alors précipiter. Or, assez peu d'adjuvant a été adsorbé sur l'ettringite. Les polymères ayant une grande affinité pour les hydroaluminates de calcium, leur adsorption va induire une perturbation importante des processus de germination-croissance de ces hydrates. Une sursaturation maximale, plus importante par rapport aux hydroaluminates de calcium, doit alors être atteinte pour initier leur précipitation. Pour ce faire, une dissolution importante du C_3A intervient au début de la période 2 de la *figure 84*. Une fois la sursaturation maximale par rapport aux hydroaluminates de calcium atteinte (d'autant plus conséquente que l'adsorption est élevée), ceux-ci vont précipiter avec une vitesse assez faible.

L'étude de l'hydratation du C_3A en présence d'éther de cellulose est riche d'enseignement. Les éthers de cellulose ont un faible impact sur la précipitation de l'ettringite. Cette action sur l'ettringite a principalement lieu lorsque tout le gypse est dissout. Les résultats confirment également un mécanisme d'inhibition de la précipitation des hydroaluminates de calcium lié à la propension des éthers de cellulose à s'adsorber sur ces phases hydratées.

V.E La précipitation du C-S-H

V.E.1 Comment l'adjuvant agit sur la précipitation du C-S-H ?

Le suivi conductimétrique montre que les éthers de cellulose ont un impact important sur la période de compétition entre la dissolution du C_3S et la précipitation du C-S-H (*figure 85 A*). Des mesures d'adsorption sur un C-S-H pouzzolanique et sur une phase pure de C_3S , indiquent que plus la capacité d'adsorption des éthers de cellulose sur le C-S-H est importante, plus la capacité d'inhibition de l'hydratation du C_3S est élevée (*figure 85 B*). Au contraire, il semble que plus l'adjuvant s'adsorbe sur le C_3S , moins l'effet retardateur est important. Ces résultats plaident donc en faveur d'un mécanisme où les éthers de cellulose ralentissent la germination-croissance des C-S-H, suite à une adsorption sur ces phases hydratées. Cette hypothèse est d'ailleurs cohérente avec les conclusions émises au V.B.2, qui considèrent une faible influence des éthers de cellulose sur la dissolution du C_3S .

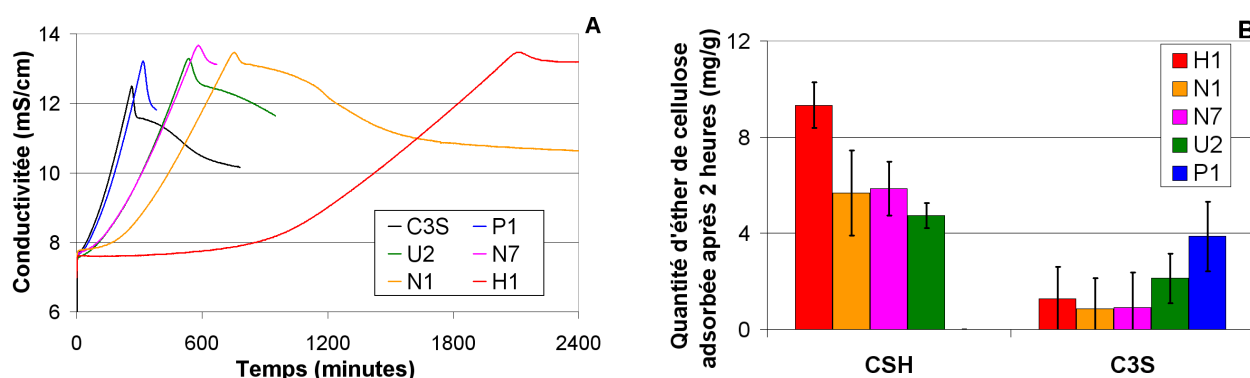


Figure 85 : Hydratation du C_3S avec $L/s = 20$, $P/C = 2 \%$ et $[Ca(OH)_2] = 20 \text{ mM}$ (A) et adsorption des éthers de cellulose pour une concentration initiale de 15 mg/g (B)

Deux indicateurs cinétiques sont utilisés pour quantifier l'impact des éthers de cellulose sur la précipitation du C-S-H. Il y a d'abord la pente conductimétrique, déterminée avant la précipitation de la portlandite, qui est proportionnelle à la vitesse de croissance libre des C-S-H. Cette vitesse est sensible à l'épaisseur, ainsi qu'au coefficient de diffusion des ions et des molécules d'eau à travers la couche protectrice de C-S-H (cf. I.B.1). Le second paramètre cinétique employé est le retard à l'accélération de l'hydratation. Ce retard est caractérisé par la durée de la période initiale de faible activité. L'influence des adjuvants sur ces deux indicateurs cinétiques est reportée sur la *figure 86*.

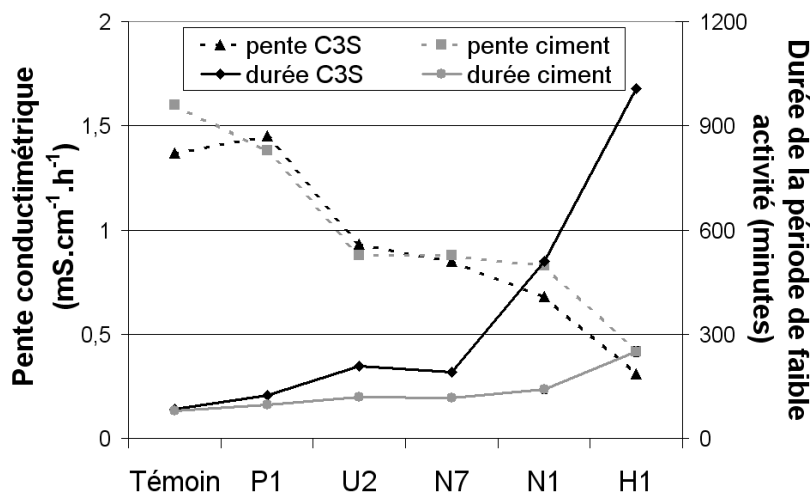


Figure 86 : Effets des adjuvants sur la pente conductimétrique et la durée de la période de faible activité pour l'hydratation d'un ciment et du C_3S avec $L/s = 20$, $P/C = 2 \%$ et $[Ca(OH)_2] = 20 \text{ mM}$

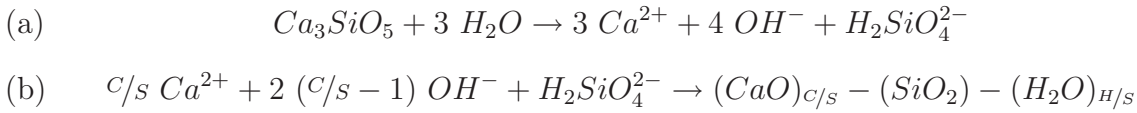
En comparaison avec la suspension de ciment non adjuvanté, en présence d'éther de cellulose les pentes conductimétriques subissent une baisse, tandis que le retard à l'accélération de l'hydratation augmente. Indubitablement, plus l'adjuvant présente un effet inhibiteur sur l'accélération de l'hydratation, plus la vitesse de croissance libre du C-S-H est faible. Cette diminution de la pente conductimétrique est identique pour l'hydratation du C_3S et d'un ciment gris (courbes en pointillé sur la *figure 86*).

En revanche, l'effet des adjuvants sur le retard à l'accélération de l'hydratation est exacerbé pour le C_3S (courbes en trait plein sur la *figure 86*). Il semble donc que l'adsorption des adjuvants sur les C-S-H induit un ralentissement de la croissance libre du C-S-H comparable pour l'hydratation du C_3S et du ciment. Au contraire, l'inhibition provoquée par les éthers de cellulose sur la période de faible activité montre que la germination du C-S-H est plus fortement ralentie dans le cas de l'hydratation du C_3S .

Ces résultats préliminaires indiquent que les éthers de cellulose semblent jouer à plusieurs niveaux durant la précipitation du C-S-H : sur la germination des C-S-H et sur la croissance des C-S-H. Pour confirmer ces hypothèses d'interaction, ces différents points sont successivement examinés dans les paragraphes suivants.

V.E.2 Impact des adjuvants sur la germination du C-S-H

Cette partie s'appuie sur la méthodologie expérimentale développée durant les travaux de doctorat de Garrault sur la germination du C-S-H [Garrault, 1998]. Au cours de l'hydratation, il y a dissolution congruente du C_3S puis germination primaire spontanée de germes de C-S-H qui vont ensuite croître. Pour évaluer l'impact des éthers de cellulose sur la germination du C-S-H, il est nécessaire d'estimer la quantité de germes de C-S-H qui précipitent initialement. La principale difficulté réside dans la distinction entre la formation de nouveaux germes et la croissance des germes initiaux. En fait, la quantité initiale de germes de C-S-H peut-être calculée grâce à la variation de la concentration en ions silicate durant la période de l'hydratation du C_3S où la concentration en calcium reste constante [Garrault et al., 1999].



Equation 12 : Dissolution du C_3S (a) et précipitation de l'hydrosilicate de calcium (b)

$$n \, Ca^{2+}_{en \, solution} = n \, Ca^{2+}_{initial} + 3 \, n \, C_3S_{dissout \, par \, 12a} - C/s \, n \, C-S-H_{précipité \, par \, 12b}$$

$$n \, H_2SiO_4^{2-}_{en \, solution} = n \, H_2SiO_4^{2-}_{initial} + n \, C_3S_{dissout \, par \, 12a} - n \, C-S-H_{précipité \, par \, 12b}$$

or durant cette période, $[H_2SiO_4^{2-}]$ chute et $[Ca^{2+}]$ est constante :

$$\Delta n \, Ca^{2+}_{en \, solution} = 0 \quad \text{donc} \quad 3 \, n \, C_3S_{dissout \, par \, 12a} = C/s \, n \, C-S-H_{précipité \, par \, 12b}$$

$$\text{et} \quad \Delta n \, H_2SiO_4^{2-}_{en \, solution} = n \, C_3S_{dissout \, par \, 12a} - n \, C-S-H_{précipité \, par \, 12b}$$

ainsi la quantité de germes de C-S-H précipitée initialement vaut $\frac{\Delta n \, H_2SiO_4^{2-}}{C/s-1}$

Grâce à l'évolution de la concentration en silicate au cours du temps (durant la période où la concentration en ions calcium n'évolue pas), il est possible de calculer la quantité de germes de C-S-H qui précipite initialement. Pour déterminer l'impact des éthers de cellulose sur le nombre de germes initiaux de C-S-H, une étude de l'évolution des concentrations ioniques est menée pour l'hydratation du C_3S avec un L/s de 20 et une concentration en hydroxyde de calcium de 10 mM. Cette concentration a été choisie afin de précipiter une quantité assez importante de germes. Les résultats sont reportés dans le *tableau 14*.

Tableau 14 : Impact des éthers de cellulose sur la quantité de germes initiaux de C-S-H durant les 100 premières minutes d'hydratation du C₃S, L/s = 100, P/C = 2 % et un volume de 100 mL

Formulation	valeur de [Ca ²⁺] (mmol.L ⁻¹)	Δ[H ₂ SiO ₄ ²⁻] (μmol.L ⁻¹)	Quantité de germes initiaux de C-S-H (μmol)
C ₃ S sans adjuvant	11,3 ± 0,1	15,50 ± 0,50	3,10 ± 0,10
C ₃ S et U2	11,3 ± 0,1	12,50 ± 0,50	2,50 ± 0,10
C ₃ S et H1	11,3 ± 0,1	8,50 ± 0,75	1,70 ± 0,15

La détermination de la quantité de C-S-H qui précipite au début de l'hydratation du C₃S indique que les éthers de cellulose peuvent ralentir de manière importante la germination du C-S-H. Pour l'adjuvant H1, la quantité de germes initiaux de C-S-H est deux fois plus faible que pour l'hydratation du silicate tricalcique sans adjuvant. Cette action inhibitrice des éthers de cellulose sur la germination du C-S-H peut donc, au moins partiellement, expliquer le retard à l'accélération de l'hydratation se manifestant par l'augmentation de la durée de la période initiale de faible activité (*figure 86*). Cette inhibition de la germination du C-S-H semble d'autant plus importante que la capacité d'adsorption de l'éther de cellulose sur le C-S-H est élevée (*figure 85 B*). L'adjuvant ralentit ainsi la formation d'un germe stable. Or, pour qu'un germe apparaisse en solution, il faut que la diminution de l'énergie libre soit supérieure à l'augmentation d'énergie associée à la formation de l'interface solide-liquide. D'un point de vue cinétique, la vitesse d'apparition d'un germe stable dépend de paramètres physico-chimiques tels que le volume molaire du C-S-H, la tension superficielle de l'interface et la sursaturation de la solution. Plusieurs hypothèses peuvent alors expliquer l'impact des éthers de cellulose sur les phénomènes de germination du C-S-H : la modification d'un ou plusieurs de ces paramètres physico-chimiques, ou bien la diminution statistique des chocs entre les molécules nécessaires à la constitution d'un germe stable qui pourrait être induite par une augmentation de la viscosité.

Les éthers de cellulose peuvent avoir un effet inhibiteur considérable sur la quantité de germes initiaux de C-S-H. Néanmoins, l'origine précise de cette inhibition n'est pas clairement mise en évidence, même si elle semble liée à l'adsorption des polymères sur le C-S-H.

V.E.3 Impact des adjuvants sur la croissance du C-S-H

L'éther de cellulose a une influence considérable sur la croissance du C-S-H (*figure 86*). L'impact des éthers de cellulose sur la croissance des C-S-H parallèle ou perpendiculaire à la surface du C_3S est examiné. Ces régimes de croissance ont été présentés précédemment (cf. I.B.1). Pour cette problématique, le point d'inflexion des courbes conductimétriques, correspondant également au point d'inflexion des courbes d'avancement de l'hydratation du C_3S en C-S-H, est particulièrement intéressant. Ce point représente le moment où les premiers îlots de croissance de C-S-H coalescent pour former une couche continue de C-S-H autour du grain de C_3S [Nicoleau, 2004; Garrault, 1998]. Dans un premier temps, nous effectuons l'approximation de négliger la quantité de C-S-H précipitant sur les éthers de cellulose dissout en solution, par rapport à la quantité de C-S-H précipitant à la surface du C_3S (ce point pourra faire l'objet d'une étude ultérieure). Le cas de l'hydratation du C_3S dans une solution d'hydroxyde de calcium à 20 mM, en présence des adjuvant U2 ou H1, est étudié (*figure 87*). Même si les tendances sont exacerbées pour la molécule H1, un comportement commun peut cependant être dégagé :

- ▷ Plus la quantité d'éther de cellulose est importante, plus le temps de précipitation de la portlandite (et plus la sursaturation atteinte lors de cette précipitation) est élevée.
- ▷ Le point d'inflexion a tendance à survenir plus tardivement en présence d'adjuvant. L'éther de cellulose retarde la formation de la couche continue de C-S-H à la surface du grain de C_3S . Plusieurs hypothèses sont alors envisageables : l'adjuvant diminue le nombre de germes de C-S-H, l'adjuvant gêne la croissance parallèle du C-S-H à la surface du grain de C_3S , ou alors l'adjuvant ralentit de façon identique la vitesse parallèle et la vitesse perpendiculaire de croissance du C-S-H.
- ▷ La conductivité au point d'inflexion augmente avec la concentration en polymère. Ce résultat indique que lorsque la couche continue d'hydrate apparaît, cette couche est d'autant plus épaisse que le taux d'adjuvant introduit est important (si la quantité de C-S-H qui précipite sur les éthers de cellulose est négligeable). Cette observation est cohérente avec l'hypothèse d'un changement du mode de croissance de C-S-H (comme le ralentissement de la vitesse de croissance parallèle du C-S-H) et/ou de la diminution du nombre de germes de C-S-H.

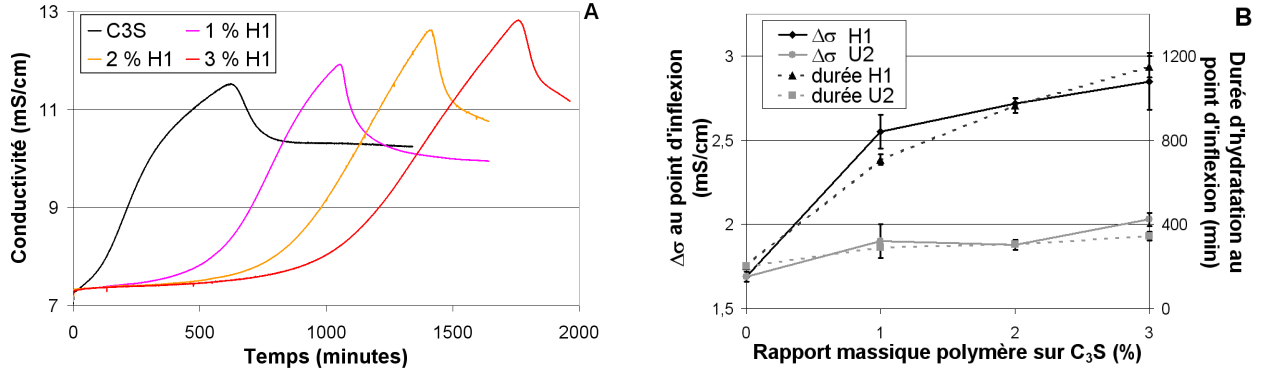


Figure 87 : Hydratation du C_3S avec $L/s = 100$, $[Ca(OH)_2] = 20$ mM et différents P/c (A) et caractéristiques du point d'inflexion conductimétrique en fonction du rapport P/c (B)

La concentration en hydroxyde de calcium est un paramètre très influent sur la quantité de germes de C-S-H qui précipite initialement ainsi que sur le mode de croissance du C-S-H [Garrault, 1998]. L'effet des polymères H1 et U2 sur l'hydratation du C_3S , avec une concentration initiale en hydroxyde de calcium de 15 mM, est étudiée. Dans ces conditions d'hydratation, la première chose remarquable est le fait que l'éther de cellulose H1 ne retarde pas la précipitation de la portlandite. Au contraire, plus le rapport H1 sur C_3S introduit est important, plus le temps du début de la précipitation de la portlandite est précoce (*figure 88*). Les résultats reportés sur les *figures 87* et *88* sont les plus explicites. D'autres données expérimentales réalisées pour l'hydratation du C_3S dans une solution d'hydroxyde de calcium à 10 mM, ainsi que tous les profils conductimétriques correspondant à l'adjuvant U2, sont détaillés en annexe de ce mémoire (cf. Annexe D paragraphe II).

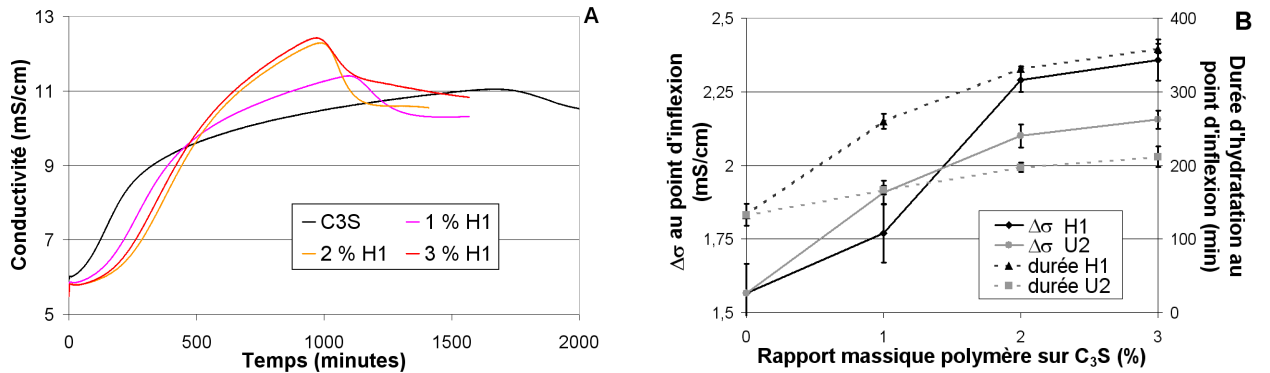


Figure 88 : Hydratation du C_3S avec $L/s = 100$, $[Ca(OH)_2] = 15$ mM et différents P/c (A) et caractéristiques du point d'inflexion conductimétrique en fonction du rapport P/c (B)

De prime abord, ce comportement paraît assez surprenant. Cependant, l'ensemble des caractéristiques concernant le mode de croissance du C-S-H, décelées pour l'hydratation à 20 mM, est à nouveau vérifié pour l'hydratation à 15 mM :

- ▷ Plus la quantité d'éther de cellulose est importante, plus la sursaturation maximale à atteindre pour la précipitation de la portlandite est élevée.
- ▷ L'éther de cellulose retarde la formation de la couche continue de C-S-H à la surface du grain de C_3S . En effet, le point d'inflexion apparaît d'autant plus tard que la quantité d'adjuvant est élevée (si la quantité de C-S-H précipitant sur les éthers de cellulose en solution est négligeable).
- ▷ L'accroissement de la conductivité au point d'inflexion augmente avec la teneur en polymère. L'adjuvant pourrait induire un changement du mode de croissance des C-S-H, en ralentissant la vitesse de croissance parallèle du C-S-H à la surface du C_3S .
- ▷ Enfin, l'hydratation à 15 mM montre un effet des éthers de cellulose sur la perméabilité de la couche de C-S-H qui n'était pas observable pour l'hydratation à 20 mM. En présence d'adjuvant, la durée de la période de croissance limitée par la diffusion est d'autant plus courte (et la valeur de la pente durant cette période d'autant plus élevée) que la teneur en adjuvant est importante. Ainsi, l'éther de cellulose semble augmenter la perméabilité aux ions et à l'eau de la couche de C-S-H.

L'ajout d'éther de cellulose a le même effet sur la croissance du C-S-H quelle que soit la concentration en $Ca(OH)_2$. La formation de la couche continue de C-S-H autour du grain de C_3S serait ralentie, car la vitesse de croissance parallèle des C-S-H serait moins élevée en présence d'adjuvant. En outre, quand cette couche apparaît, elle semble être plus épaisse et plus perméable que la couche de C-S-H formée en absence d'adjuvant. Mais comment expliquer les comportements différents observés sur le retard de la précipitation de la portlandite à 15 et 20 mM ? En fait, le début de précipitation de la portlandite est un marqueur cinétique de l'hydratation des phases silicates qui dépend principalement de la germination-croissance du C-S-H. L'adjuvant ralentit la germination du C-S-H, ce qui tend à retarder le début de la précipitation de la portlandite. Mais le polymère augmente également la perméabilité de la couche du C-S-H, ce qui tend à accélérer le début de la précipitation de la portlandite.

Ainsi, l'éther de cellulose modifie les caractéristiques de germination-croissance du C-S-H qui ont des effets contraires sur la précipitation de la portlandite. Pour l'hydratation du C_3S dans une solution de $Ca(OH)_2$ à 20 mM, les phénomènes de germination du C-S-H sont cinétiquement prédominants. Comme l'adjuvant ralentit la germination du C-S-H, le temps de début de la précipitation de la portlandite est retardé dans ces conditions d'hydratation. En revanche, pour l'hydratation du C_3S dans une solution de $Ca(OH)_2$ à 15 mM, la période de diffusion à travers la couche de C-S-H représente une durée bien plus importante que la période de germination du C-S-H. Or, comme l'éther de cellulose diminue la perméabilité de la couche de C-S-H, le début de précipitation de la portlandite intervient plus tôt dans ces conditions d'hydratation. Par conséquent, observer une accélération du début de précipitation de la portlandite en présence d'éther de cellulose ne peut avoir lieu que dans des conditions très particulières d'hydratation, où la germination du C-S-H a un faible poids cinétique comparativement à la durée de la période de croissance limitée par la diffusion. Or, ces conditions ne peuvent pas être satisfaites dans le cas d'une hydratation en pâte de ciment. Ainsi les conditions cinétiques de germination-croissance du C-S-H en pâte de ciment sont très proches de celles obtenues pour l'hydratation en suspension diluée, avec une solution saturée par rapport à la portlandite.

En outre, les éthers de cellulose induisent une augmentation de la valeur de conductivité atteint lors de la précipitation massive de la portlandite (*figure 87 A et 88 A*). Le degré de sursaturation maximale atteint pour précipiter la portlandite est d'autant plus élevée que la quantité d'éther de cellulose initialement introduite est importante. Or nous avons mis en exergue un faible impact des éthers de cellulose sur la complexation des ions calcium (cf. Chapitre IV). Ainsi l'adsorption spécifique de l'éther de cellulose sur la surface de la portlandite, parfaitement mise en évidence dans la suite de ce mémoire (cf. *figure 96 B*), est une hypothèse crédible pour expliquer l'influence des adjuvants sur le degré de sursaturation nécessaire à la précipitation de la portlandite.

L'étude de l'apparition des points d'inflexion des courbes conductimétriques lors de l'hydratation du C_3S indique que l'éther de cellulose tend à retarder la formation de la couche continue de C-S-H autour du grain de C_3S , ainsi que de ralentir la croissance du C-S-H parallèle à la surface du C_3S .

V.E.4 Lien entre adsorption sur C-S-H et structure moléculaire

L'adsorption semble jouer un rôle clef sur la germination-croissance de l'hydrosilicate de calcium. Pour compléter les mesures d'adsorption effectuées avec une concentration initiale d'adjuvant constante à 15 mg.g^{-1} (*figure 85 B*), des isothermes d'adsorption sont réalisées. Les résultats montrent que les adjuvants qui ont un effet important sur la germination-croissance du C-S-H, sont également ceux qui présentent l'affinité la plus élevée pour le C-S-H ainsi que la plus grande quantité de polymère adsorbé au plateau (*figure 89*).

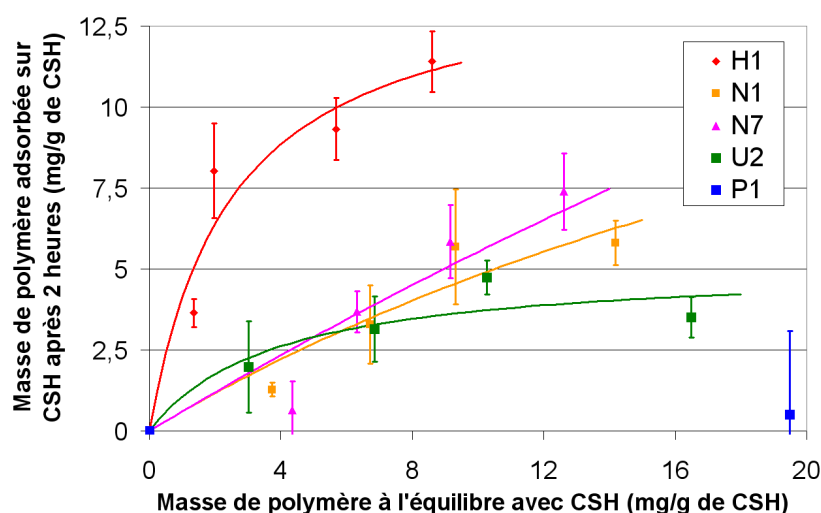


Figure 89 : Isotherme d'adsorption des éthers de cellulose sur le C-S-H

Les isothermes d'adsorption suivent une loi de type Langmuir avec un accord assez satisfaisant. L'affinité pour le C-S-H du HEC H1 est nettement plus importante que l'affinité des HEC N1, N7 et du MHPC U2. Le rôle joué par les masses moléculaires est donc mineur. Ainsi, pour les molécules HEC N1 et N7, de même degré de substitution (56 % de groupements hydroxyéthyle) et de masses moléculaires différentes (175 000 daltons pour N1 contre 1 335 000 pour N7), montrent ainsi des isothermes d'adsorption d'allures identiques. Au contraire, la nature et le nombre des substituants greffés semblent un critère déterminant pour l'allure des isothermes d'adsorption. En effet, les HEC H1 et N1 ont des affinités très différentes alors que ces molécules présentent une même masse moléculaire (175 000 daltons) et des degrés de substitution en groupements hydroxyéthyle disparates (48,5 % pour H1 et 56 % pour N1). Ces résultats concordent avec les conclusions émises au paragraphe III.B.5 : les mécanismes faisant intervenir les degrés de substitution comme des paramètres clefs doivent retenir toute notre attention.

La molécule linéaire de cellulose forme des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. Les « paquets » de molécules de cellulose sont agrégés entre eux pour former des microfibrilles dans lesquelles certaines régions sont hautement ordonnées (zones cristallines) et d'autres moins (zones amorphes). La densité de liaisons hydrogène qui se développent entre les chaînes induit de fortes interactions intercaténaires (*figure 90*). Par conséquent, la cellulose est peu soluble dans les solvants organiques classiques et dans l'eau. Par contre, la transformation partielle des groupements hydroxyle de la cellulose par les groupements hydroxyéthyle, hydroxypropyle et méthoxyyle va permettre de rompre les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de manière à ce que ces groupements hydroxyle restant soient "libérés". L'éther de cellulose ainsi formé est donc bien plus soluble que la cellulose car les groupements hydroxyle résiduels de la cellulose ont une plus forte propension à former des liaisons hydrogène que les groupements greffés lors de l'étherification.

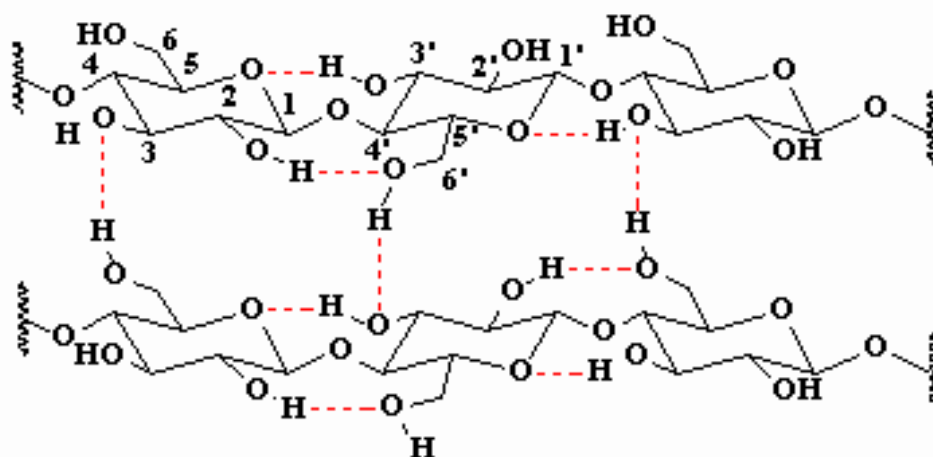


Figure 90 : Liaisons hydrogène inter et intramoléculaires au sein de la fibre de cellulose

Les sites d'adsorption possibles sur le C-S-H sont majoritairement des sites de surface silanol (Si-OH) et plus marginalement des sites Ca-OH et Si-O-Ca⁺ (principalement pour des C-S-H de fort rapport CaO/SiO_2). Il est reporté dans la littérature que l'adsorption des éthers de cellulose s'effectue généralement par l'intermédiaire de liaisons hydrogène [Jucker et al., 1997; Wang, 2006] (*figure 91*). Les groupements sur l'éther de cellulose qui pourraient participer à la formation des liaisons hydrogène sont principalement les groupements hydroxyle résiduels de la cellulose. En revanche, les groupements OH provenant des chaînons hydroxyéthyle ou hydroxypropyle, greffés lors de l'étherification de l'alcali-cellulose, présentent certainement une plus faible capacité à former des liaisons hydrogène.

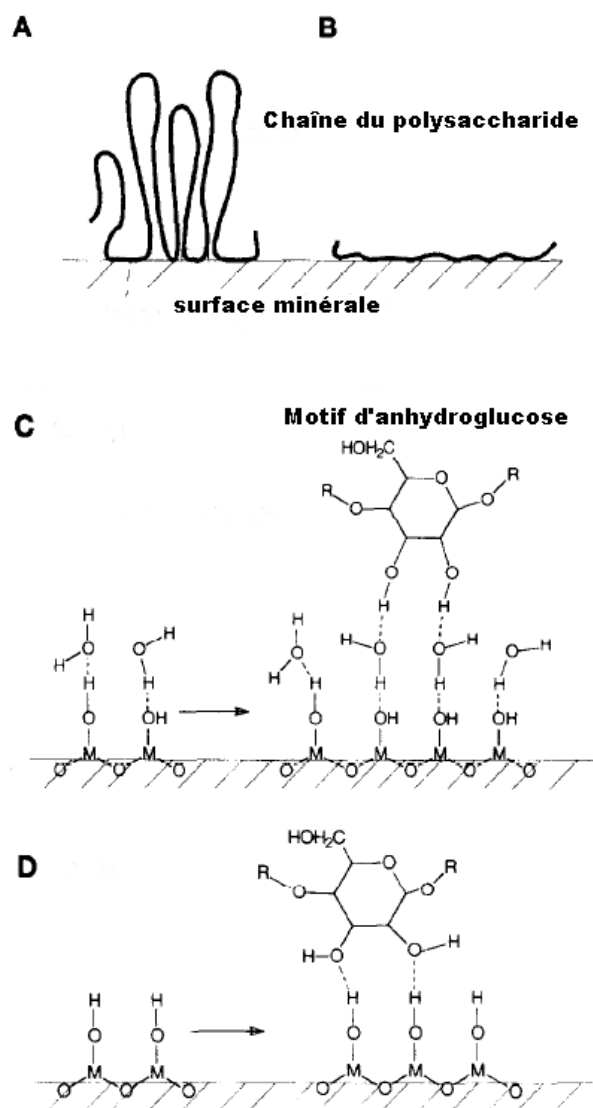


Figure 91 : Schéma de l'adsorption d'un polysaccharide sur une surface minérale [Jucker et al., 1997] (A et B : Conformations que le polysaccharide peut adopter lors de l'adsorption, C et D : interactions possibles du motif d'anhydroglucose avec la surface minérale par l'intermédiaire de liaisons hydrogène)

A ce stade, il convient de souligner que l'hypothèse d'une adsorption par liaisons hydrogène n'est pas forcément la plus pertinente *a priori*. En effet, au pH considéré (typiquement entre 12 et 13), les groupes OH de surface sont très certainement soit ionisés, soit peu aptes à former des liaisons hydrogène par leur caractère fortement ionique. Une étude plus approfondie sur cette problématique serait intéressante. Ainsi, il faut garder à l'esprit que l'"association" qualifiée d'adsorption dans ce mémoire pourrait prendre d'autres formes que l'adsorption par liaisons hydrogène comme un mécanisme de co-précipitation ou une insertion du polymère en tant qu'inclusion (cf. paragraphe V.F.3).

Considérons le cas des polymères HEC. Alors que la masse moléculaire n'a pas d'effet significatif, l'affinité de la molécule pour le C-S-H est d'autant plus importante que le degré de substitution en hydroxyéthyle est faible. Cela signifie que l'affinité pour le C-S-H est proportionnelle au nombre de groupements hydroxyle résiduels de la cellulose qui n'ont pas été transformés lors de l'éthérification. Plus la teneur en hydroxyéthyle est faible, plus le nombre de groupements hydroxyle résiduels de la cellulose pouvant réagir dans une réaction de co-précipitation ou disponibles pour créer des liaisons hydrogène sont nombreux. L'effet retard sur la cinétique d'hydratation est donc d'autant élevée que la teneur en groupements hydroxyle est élevée.

Concernant les molécules de type MHPC U2 et P1, leur particularité est de posséder une structure moléculaire avec des groupements méthoxyle hydrophobes en plus des OH résiduels de la cellulose et des groupements hydroxypropyle hydrophiles. La présence de ces groupements conduit certainement à des interactions hydrophobes susceptibles de modifier la conformation des molécules et leur capacité d'adsorption du polymère [Wang, 2006]. Ainsi, l'hydrophobie partielle des MHPC peut être un élément intéressant pour expliquer le fait que l'affinité pour le C-S-H des MHPC est moins importante que l'affinité pour le C-S-H des HEC. Ensuite, le rôle de la teneur en groupements hydroxypropyle des MHPC semble identique à celle en groupements hydroxyéthyle des HEC. Les OH de ces groupements doivent avoir une capacité moindre à former des liaisons hydrogène ou à réagir par co-précipitation que les groupements OH résiduels de la cellulose. Ainsi, plus la teneur en hydroxypropyle des MHPC est faible, plus le nombre de groupements hydroxyle résiduels de la cellulose disponibles pour créer des liaisons hydrogène ou réagir par co-précipitation sont nombreux. Pour induire une faible affinité sur le C-S-H, la structure d'un éther de cellulose doit donc présenter une certaine hydrophobie (donc être un MHPC-MHEC plutôt qu'un HEC) et une teneur élevée en groupements hydrophiles (hydroxyéthyle ou hydroxypropyle). Ce "portrait-robot" correspond au MHPC P1, qui possède une affinité et un effet sur la germination-croissance du C-S-H quasi-nulle. Enfin, la conformation des éthers de cellulose, qui n'a pas été abordée dans notre étude, mériterait d'être examinée [Wang et al., 2005]. Cet aspect pourrait permettre d'interpréter plus finement encore nos observations notamment concernant l'impact des groupements hydrophiles et hydrophobes sur les phénomènes d'adsorption.

Mécanisme envisageable pour l'hydratation du C_3S :

L'action des éthers de cellulose sur l'hydratation du C_3S est récapitulée sur la *figure 92*. Les éthers de cellulose agissent sur la précipitation du C-S-H à plusieurs niveaux :

- ▷ Les adjuvants diminuent la quantité de germes initiaux de C-S-H.
- ▷ Les polymères pourraient augmenter significativement la durée d'hydratation nécessaire pour obtenir une couche continue de C-S-H autour du grain de C_3S si la quantité de C-S-H précipitant sur les éthers de cellulose en solution est négligeable.
- ▷ Les adjuvants pourraient modifier le mode de croissance des C-S-H. La vitesse de croissance du C-S-H parallèle à la surface du grain de C_3S pourrait être ralentie. Ainsi, non seulement la couche continue de C-S-H met un temps considérable à se former, mais lorsque cette couche apparaît, elle est très épaisse comparativement à l'hydratation du C_3S sans adjuvant.
- ▷ Enfin, les adjuvants cellulosiques augmentent la perméabilité à travers la couche épaisse de C-S-H qui se forme tardivement. Par conséquent, la période d'hydratation du C_3S limitée par la diffusion à travers la couche de C-S-H est plus courte en présence d'éther de cellulose.

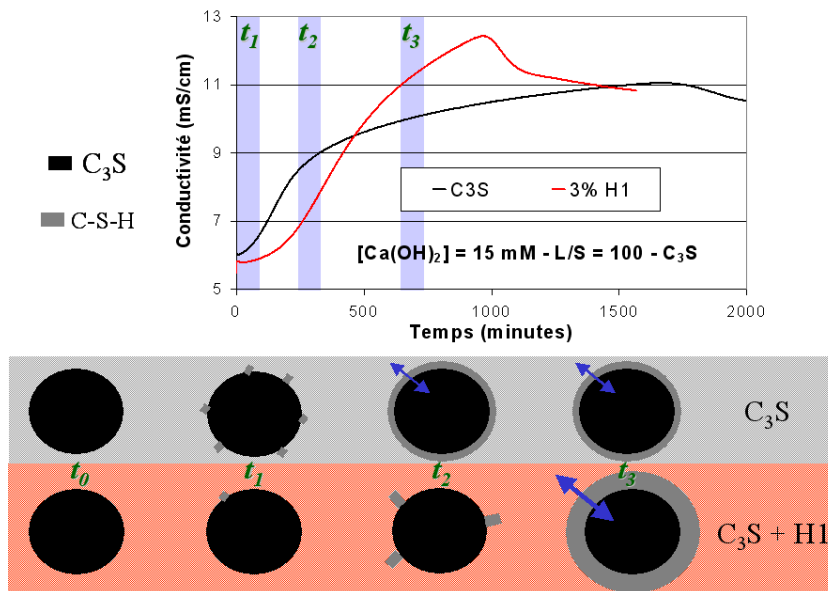


Figure 92 : Hydratation du C_3S en présence de H1 dans le cas d'une hydratation en suspension diluée avec $[Ca(OH)_2] = 15 \text{ mM}$

Concernant la précipitation de la portlandite :

- ▷ Les adjuvants cellulosiques induisent un seuil de sursaturation maximale plus important par rapport à la portlandite. Ce seuil de sursaturation est d'autant plus élevé que la capacité d'adsorption des polymères sur le C-S-H est importante. Un mécanisme d'action des adjuvants sur la portlandite, semblable à celui décrit sur l'inhibition de la précipitation de l'hydrosilicate de calcium, est donc envisageable.
- ▷ Certaines conditions d'hydratation sont favorables à une étape de germination de C-S-H lente et à une période limitée par la diffusion à travers la couche de C-S-H plutôt rapide. Ce cas correspond à une hydratation en pâte de ciment, ou en suspension diluée avec $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ égale à 20 mM. Dans ces conditions, les adjuvants ralentissent le début de la précipitation de la portlandite.
- ▷ Au contraire, certaines conditions d'hydratation sont favorables à une étape de germination de C-S-H plutôt rapide et à une période de croissance limitée par la diffusion plutôt lente. Ce cas correspond à une hydratation en suspension diluée avec $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ égale à 15 ou 10 mM. Dans ces conditions, les adjuvants accélèrent le début de la précipitation de la portlandite, car l'effet cinétique dû à l'augmentation de la perméabilité de la couche de C-S-H l'emporte sur la diminution du nombre de germes initiaux.

L'ajout de polymère semble avoir un effet similaire sur les processus de germination-croissance du C-S-H qu'une augmentation de la concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ainsi, l'adjuvant pourrait agir sur les mêmes leviers cinétiques que la concentration en hydroxyde de calcium. La maille élémentaire et la structure surfacique du C-S-H sont fortement dépendantes de la concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [Plassard, 2005; Lesniewska, 2005]. Par exemple, l'angle des mailles élémentaires diminue lorsque $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ augmente. La concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ modifie également la densité de charge surfacique du C-S-H qui peut varier entre 0,08 et 0,68 C.m⁻² [Plassard, 2005; Nonat, 2004]. L'attraction entre les particules de C-S-H est une conséquence des corrélations ion-ion due à la densité de charge très négative des particules de C-S-H et à la présence de contre-ions divalents comme le calcium. L'adsorption des éthers de cellulose sur le C-S-H pourrait modifier : la structure cristallographique du C-S-H (et changer la balance entre les vitesses de croissance parallèle ou orthogonale), les forces de corrélation ioniques (et changer la perméabilité de la couche de C-S-H).

V.F L'hydratation du ciment

V.F.1 Hydratation en suspension diluée

Le premier chapitre de ce mémoire indique que l'hydratation du ciment n'est pas trivialement déductible de la réactivité des phases pures hydratées séparément les unes des autres (cf. I.B.4). L'objectif de ce paragraphe est donc de vérifier que les conclusions émises, concernant le mécanisme d'interaction entre les éthers de cellulose et les différentes phases pures anhydres et hydratées, sont encore valables pour l'hydratation du ciment (en suspension diluée comme en pâte).

La comparaison des suivis conductimétriques pour l'hydratation d'un ciment gris et du C_3S est reportée sur la *figure 93*. L'allure des courbes conductimétriques est relativement similaire mise à part pour la durée de la période initiale de faible activité. En effet, le retard à l'accélération de l'hydratation est nettement plus élevé dans le cas de l'hydratation du C_3S . L'inhibition de la germination par les éthers de cellulose semble donc moins importante dans le cas de l'hydratation du ciment par rapport à l'hydratation du C_3S . Ce comportement peut éventuellement provenir de la quantité de surface offerte à la germination hétérogène du C-S-H, qui est plus importante dans le cas de l'hydratation du ciment.

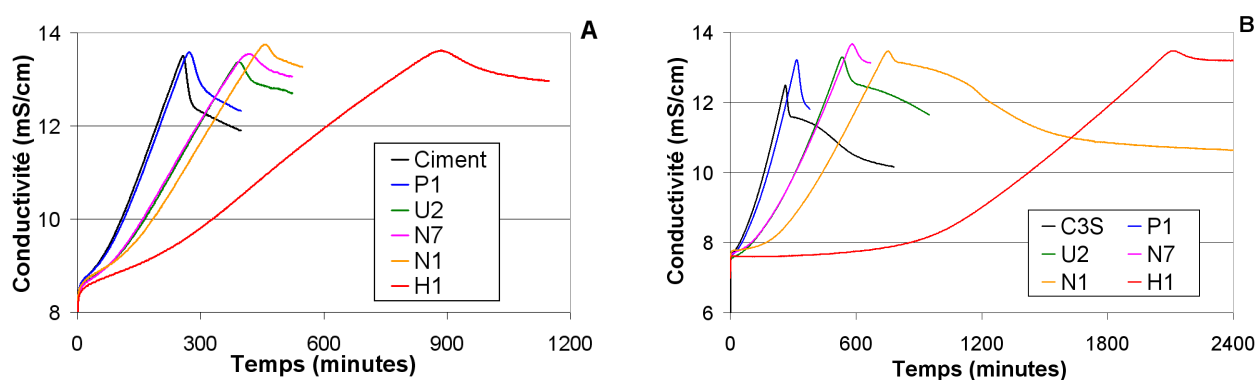


Figure 93 : Hydratation du ciment (A) et du C_3S (B) avec $L/s = 20$, $P/C = 2 \%$ et $[Ca(OH)_2] = 20 \text{ mM}$

Les éthers de cellulose présentent un effet inhibiteur sur la quantité de germes initiaux de C-S-H. Cependant, l'action des adjuvants cellulosiques sur la germination du C-S-H semble moins importante pour l'hydratation du ciment que pour l'hydratation du C_3S .

Pour évaluer l'influence des adjuvants uniquement sur le phénomène de croissance, la vitesse de croissance de l'hydrosilicate de calcium en présence d'éther de cellulose est déterminée après l'ajout d'un grand nombre de germes de C-S-H. En effet, si de nombreux germes de C-S-H sont précipités initialement, les différences lors de l'hydratation des phases silicates anhydres du ciment résultent essentiellement d'une croissance différente du C-S-H. Deux stratégies sont utilisées pour précipiter un grand nombre de germes initiaux d'hydrosilicate de calcium : l'ajout retardé de C-S-H pouzzolanique synthétisé au laboratoire ou de métasilicate de sodium. Les deux ajouts donnant des résultats similaires, seul le cas de l'ajout différé de métasilicate de sodium est représenté sur la *figure 94 A*.

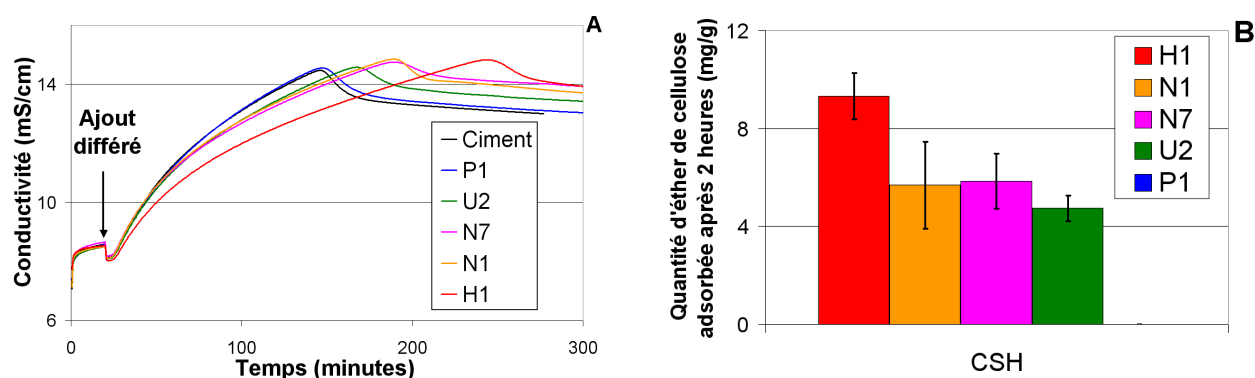


Figure 94 : Hydratation du ciment avec ajout retardé de métasilicate de sodium, $L/s = 20$, $P/C = 2\%$, $[Ca(OH)_2] = 20\text{ mM}$ (A), et adsorption avec une concentration initiale de 15 mg/g (B)

En se dissolvant, le métasilicate de sodium enrichit la solution en ions silicates. Un grand nombre de germes de C-S-H apparaissent alors très rapidement, provoquant une diminution brusque et rapide de la conductivité ionique. Après 25 minutes, l'hydratation a donc lieu avec un grand nombre de germes de C-S-H. D'après la *figure 94 A*, L'impact du polymère P1 sur la croissance du C-S-H est nul. Or, l'adsorption de ce polymère sur le C-S-H est quasi-nulle (*figure 94 B*). De même, la capacité d'adsorption sur le C-S-H et le ralentissement de la croissance induit par les deux molécules HEC N1 et N7, semblent identiques. Ainsi, plus la capacité d'adsorption des éthers de cellulose sur le C-S-H est élevée, plus le ralentissement de la croissance des C-S-H est important et plus le début de la précipitation de la portlandite est tardif.

Les éthers de cellulose présentent un effet inhibiteur sur la croissance du C-S-H qui semble proportionnel à la capacité d'adsorption du polymère sur le C-S-H.

Des ajouts différés d'éther de cellulose ont été réalisés pour les MHPC U2 et P1, et les HEC H1, N1 et N7 (cf. Annexe D paragraphe III). Les résultats montrent un changement instantané de la pente conductimétrique dès que l'ajout d'éther de cellulose est effectué. L'action inhibitrice des éthers de cellulose sur la germination-croissance semble très rapide, pour ne pas dire instantanée (*figure 95*). En outre, l'impact de l'éther de cellulose sur la germination-croissance du C-S-H varie selon le temps d'hydratation pour lequel l'ajout est effectué (*tableau 15*).

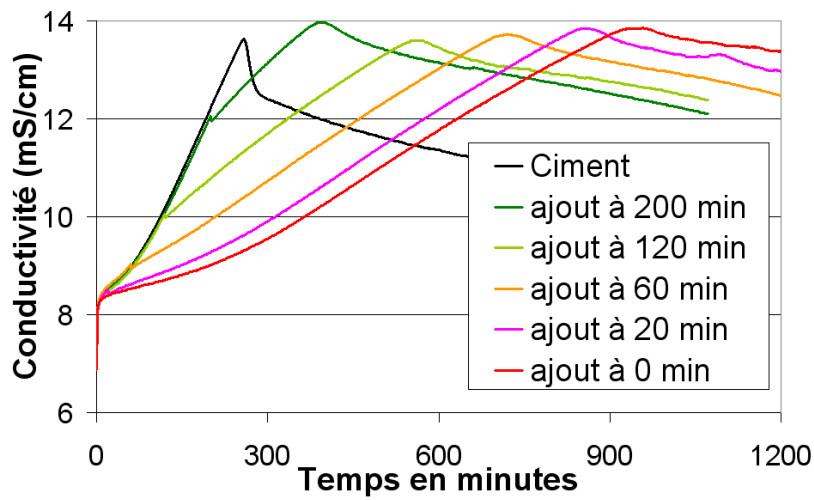


Figure 95 : Hydratation du ciment avec ajout retardé de H1 avec $L/s = 20$, $P/C = 2 \%$ et $[Ca(OH)_2] = 20 \text{ mM}$

Tableau 15 : Ajout différé de H1 et pentes conductimétriques

temps d'hydratation (min)	Pente avant l'ajout ($\text{mS.cm}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	Pente après l'ajout ($\text{mS.cm}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	Diminution de la pente après ajout (%)
10	1,99	0,62	≈ 320
20	0,86	0,42	≈ 200
30	0,63	0,46	≈ 140
60	0,75	0,42	≈ 180
120	1,30	0,65	≈ 200
200	1,54	0,76	≈ 200

Les éthers de cellulose ont un impact non seulement sur la germination-croissance du C-S-H (qui modifie le temps du début de la précipitation de la portlandite) mais également sur la précipitation de la portlandite. En effet, l'allure à partir du décrochement conductimétrique est sensiblement différente suivant l'adjuvant introduit (*figure 96 A*). La baisse de conductivité (proportionnelle à la quantité de portlandite précipitée) est plus lente pour H1 que pour la suspension de ciment non adjuvanté. Ces résultats indiquent certainement que les polymères présentent un effet inhibiteur sur la germination-croissance de la portlandite. Un mécanisme comparable à celui sur la germination-croissance de l'hydrosilicate de calcium est alors plausible. En effet, la *figure 96 B* montre que plus la capacité d'adsorption de l'éther de cellulose pour la portlandite est considérable, plus l'effet retard sur la précipitation de la portlandite est important.

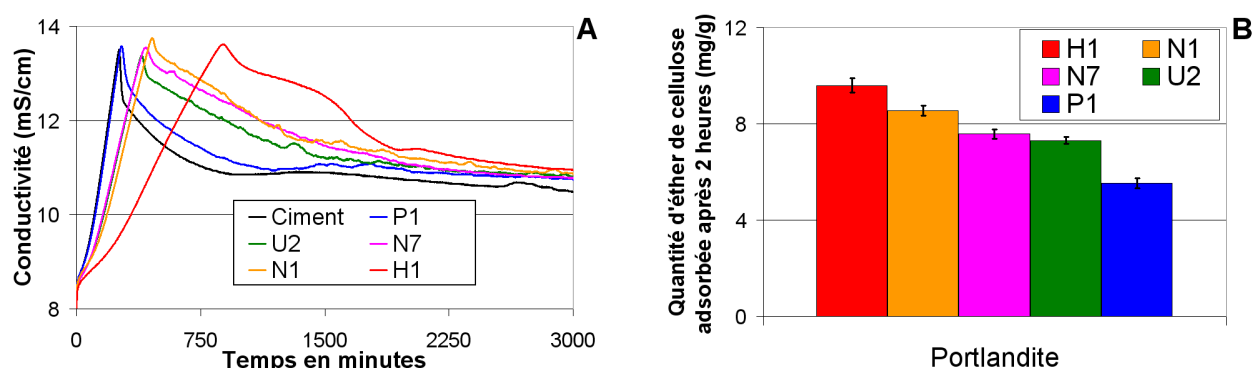


Figure 96 : Hydratation du ciment ($L/s = 20$, $P/C = 2\%$, $[Ca(OH)_2] = 20\text{ mM}$) (A) et adsorption sur la portlandite avec une concentration initiale de 15 mg/g (B)

Les sites d'adsorption sur la portlandite sont de type Ca-OH. Il est alors envisageable que l'influence de la structure moléculaire sur la capacité d'adsorption des éthers de cellulose sur la portlandite soit comparable aux hypothèses émises sur le C-S-H. Pour engendrer une faible affinité sur la portlandite, la structure de l'éther de cellulose doit présenter une certaine hydrophobie et une teneur élevée en groupements hydrophiles.

L'hydratation du ciment en suspension concorde avec les hypothèses émises lors de l'hydratation du C_3S . Les éthers de cellulose présentent un effet inhibiteur sur la germination-croissance du C-S-H, mais également sur la portlandite. Cette conclusion apparaît comme un élément nouveau. Le ralentissement de l'hydratation des phases silicates semble lié à la capacité d'adsorption des adjuvants sur le C-S-H et la portlandite.

Au regard des mesures d'adsorption importante des éthers de cellulose sur la portlandite, des isothermes d'adsorption sont effectuées. L'affinité de chaque éther de cellulose pour la portlandite, ainsi que la quantité de polymère adsorbée au plateau, sont déterminées. Il apparaît que plus le ralentissement de la précipitation de la portlandite est considérable (*figure 96*), plus la quantité de polymère adsorbé au plateau est élevée (*figure 97*).

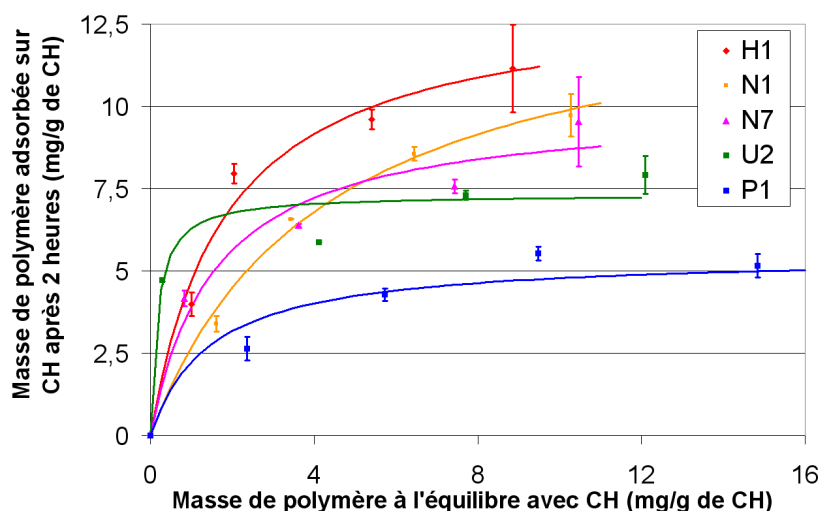


Figure 97 : Isotherme d'adsorption des éthers de cellulose sur la portlandite

Les isothermes d'adsorption suivent à nouveau une loi de type Langmuir. De manière analogue à ce qui a été observé sur le C-S-H (*figure 89*), le plateau d'adsorption sur la portlandite semble atteint plus rapidement pour les molécules de type MHPC que pour les HEC (*figure 97*). Une influence de la structure de l'éther de cellulose sur l'adsorption sur des sites de type Ca-OH de la portlandite pourrait expliquer ce comportement. L'influence de la masse moléculaire semble négligeable. En effet, le cas des molécules N1 et N7, de même degré de substitution et de masse moléculaires très différentes, montrent un comportement similaire concernant l'affinité pour la portlandite et la quantité de polymère adsorbé au plateau. Par contre, plus le degré de substitution en hydroxyéthyle est faible (donc la teneur en hydroxyle résiduel de la cellulose élevée), plus l'affinité de l'adjuvant pour la portlandite est importante (cas des molécules H1 et N1 où seul la teneur en EOOH varie).

Comme pour le C-S-H, l'adsorption des éthers de cellulose sur la portlandite semble être induite par les liaisons hydrogène créées par les groupements hydroxyle résiduels de la cellulose.

Enfin, l'impact de la composition du ciment sur le retard engendré par les adjuvants est examiné. Les caractéristiques des ciments sont reportées dans le *tableau 16*. Le "ciment gris" est celui utilisé habituellement au cours de l'étude. Indubitablement, la nature du ciment a une énorme influence sur le retard du début de la précipitation de la portlandite (*figure 98*). Mais de nombreux facteurs changent entre les différents ciments manufacturés et il s'avère difficile d'attribuer les variations de retard d'hydratation à un paramètre particulier. Cependant il semble que plus la teneur en C_3A est faible, plus le retard d'hydratation est considérable.

Tableau 16 : Caractéristiques des différents ciments utilisés

Caractéristiques	C_3S et C_2S	C_3A	C_4AF	source de sulfate	Surface spécifique BET ($m^2.g^{-1}$)
Ciment gris	77,3 %	8,3 %	5,5 %	gypse : 4,65 %	$1,53 \pm 0,03$
Ciment blanc à fort taux de C_3A	84,3 %	10,8 %	0,2 %	anhydrite : 4,7 %	$1,50 \pm 0,02$
Ciment blanc à faible taux de C_3A	92,9 %	4,2 %	0,4 %	anhydrite : 2,5 %	$0,89 \pm 0,02$
Ciment gris sans C_3A	79,7 %	0 %	19,2 %	anhydrite : 3,1 %	$1,00 \pm 0,01$

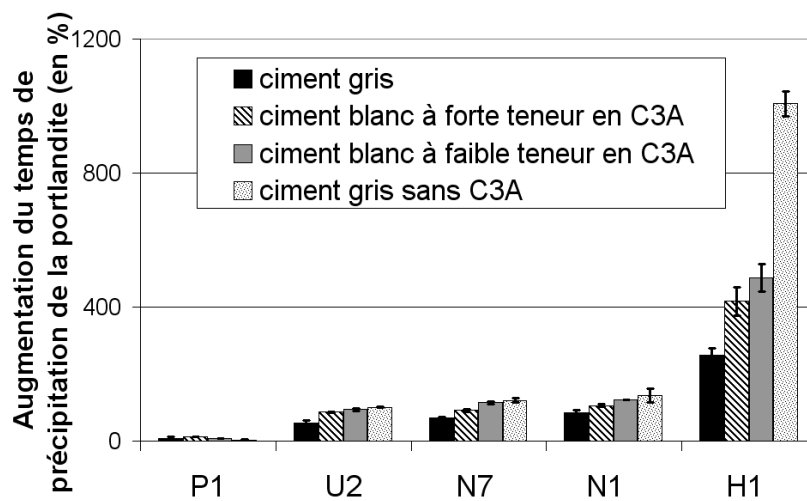


Figure 98 : Influence de la nature du ciment sur le retard d'hydratation induit par l'éther de cellulose avec $L/s = 20$, $P/C = 2 \%$ et $[Ca(OH)_2] = 20 \text{ mM}$

V.F.2 Hydratation en pâte de ciment

Pour vérifier que les résultats obtenus en suspension dans une solution d'hydroxyde de calcium peuvent être extrapolés à l'hydratation en milieu concentré, une étude de l'hydratation en pâte de ciment est réalisée. Le principe de cette étude est de réaliser un suivi calorimétrique sur des pâtes de ciment adjuvanté. L'évolution du flux calorimétrique en fonction du temps permet ainsi de distinguer différents événements au cours de l'hydratation caractéristiques de l'action des adjuvants. Des stoppages de l'hydratation en pâte de ciment sont alors effectués à des temps judicieusement choisis d'après le suivi calorimétrique. La complémentarité entre les analyses par spectrométrie infra-rouge, analyse thermique et diffractométrie des rayons X permet alors de caractériser et de comprendre assez finement les différents événements observés par calorimétrie.

L'étude en pâte de ciment a été réalisée sur le panel des cinq éthers de cellulose usuellement employés : les HEC H1, N1, N7 et les MHPC U2 et P1. Pour plus de clarté, seul le cas des molécules U2 et H1 est traité en détail. Toutefois, l'ensemble des résultats expérimentaux peut être consulté en annexe de ce mémoire (cf. Annexe D paragraphe V). Les suivis de calorimétrie isotherme sont réalisés avec un mélange externe. Ainsi, le pic de mouillage ne peut pas être observé sur nos résultats expérimentaux. Pour l'hydratation en présence d'éthers de cellulose, deux pics de flux de chaleur sont distingués (*figure 99*).

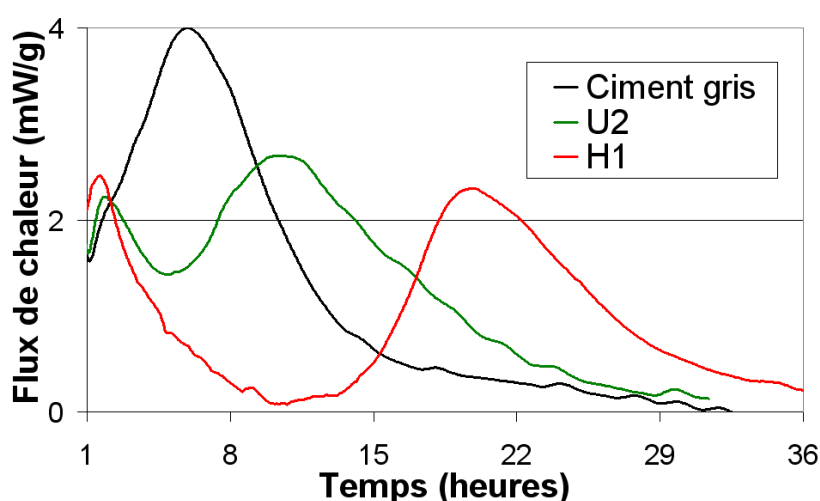


Figure 99 : Calorimétrie isotherme à 25 °C de l'hydratation en pâte de ciment avec mélange externe, $L/s = 0,4$ et $P/C = 0,5 \%$

À partir des expériences de calorimétrie, des stoppages de l'hydratation sont effectués à différentes échéances, correspondant au sommet ou à la base d'un des deux pics calorimétriques (*figure 100*). Les résultats de diffractométrie des rayons X indiquent que pour les adjuvants H1 et U2, le premier pic calorimétrique (d'assez faible intensité et de courte durée) coïncide avec une consommation du gypse et une formation d'ettringite. Par contre, aucune trace de portlandite n'est détectée durant cette période. Le premier pic calorimétrique correspond donc à l'hydratation des phases aluminates en ettringite et des phases silicates en C-S-H. Concernant le second pic calorimétrique, les diffractogrammes montrent qu'il semble débuter lorsque la portlandite commence à précipiter.

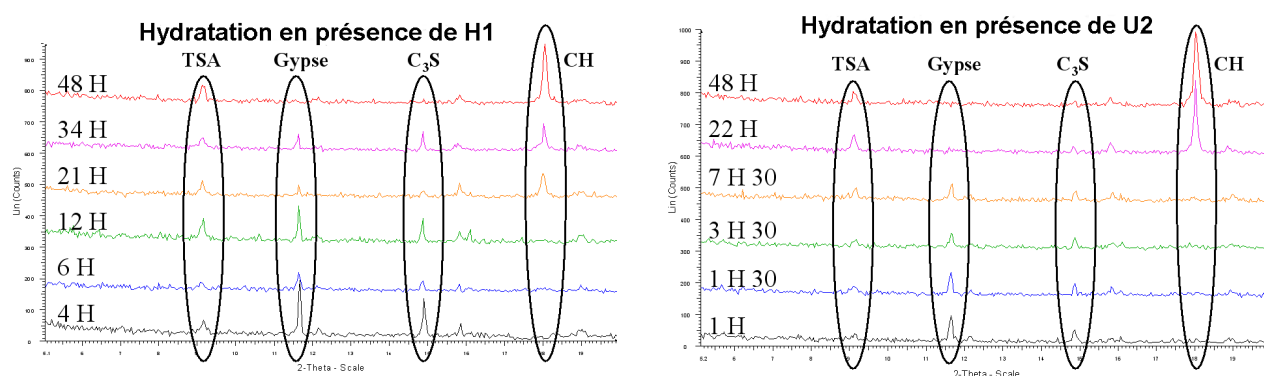


Figure 100 : Diffractogrammes des stoppages d'hydratation avec $L/s = 0,4$ et $P/C = 0,5 \%$

Cet effet sur le début de précipitation de la portlandite est également observé par spectrométrie infra-rouge (*figure 101*). En utilisant la bande à 3640 cm^{-1} (caractéristique de la vibration $\nu\text{-OH}$ de la portlandite), il est possible de déterminer la durée d'hydratation nécessaire à l'apparition de la portlandite. Une nouvelle fois, la portlandite ne commence à précipiter qu'à partir du second pic calorimétrique.

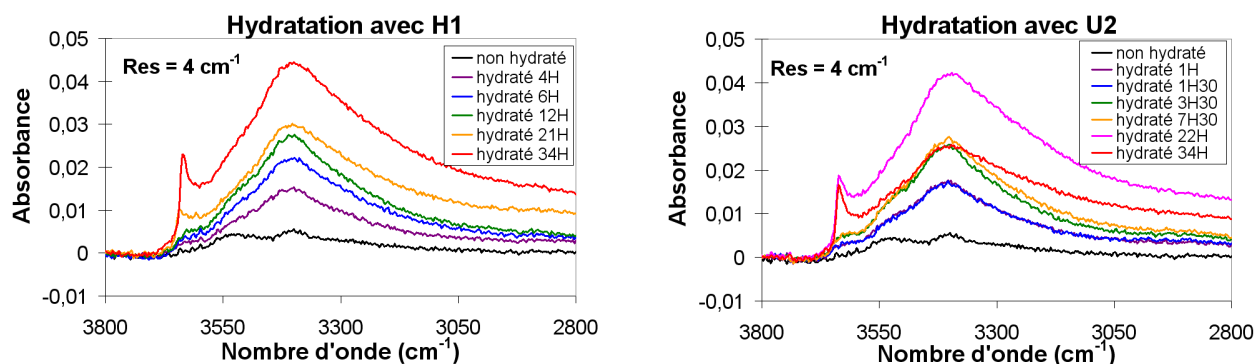


Figure 101 : Spectres IR (mode ATR) des stoppages d'hydratation avec $L/s = 0,4$ et $P/C = 0,5 \%$
(Res = résolution)

Enfin, l'analyse thermique est parfaitement cohérente avec les résultats générés par la diffractométrie des rayons X et la spectrométrie infra-rouge. Les thermogrammes montrent que le début de la précipitation de la portlandite semble coïncider avec la base du second pic calorimétrique (*figure 102*).

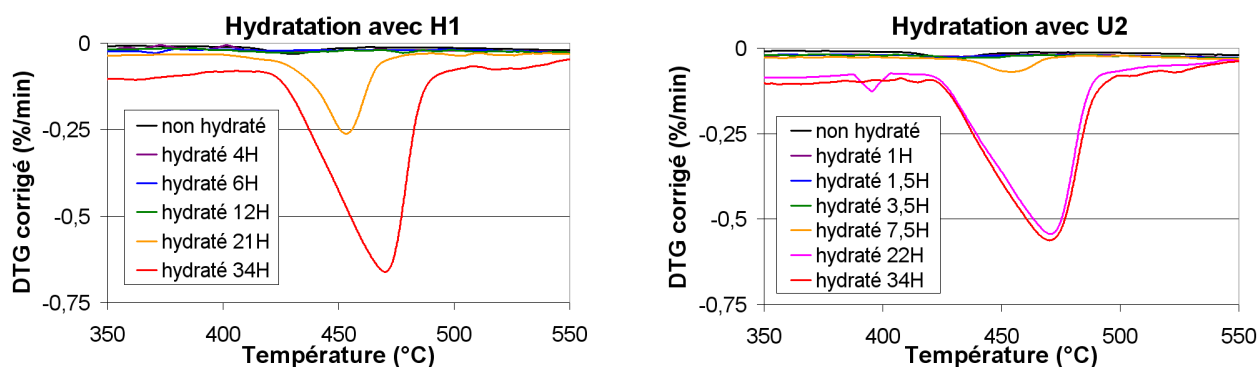


Figure 102 : Thermogrammes des stoppages d'hydratation avec $L/s = 0,4$ et $P/C = 0,5 \%$ (programmation linéaire de température de $10 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ sous balayage d'argon)

Ainsi, les résultats obtenus en pâte sont parfaitement cohérents avec ceux obtenus en suspension diluée. L'analyse thermique permet de déterminer la cinétique de formation de la portlandite pour une formulation donnée. Indéniablement, les éthers de cellulose ont un effet inhibiteur important sur les C-S-H, et retarde le temps du début de précipitation de la portlandite. Le début de précipitation de la portlandite apparaît d'autant plus tardivement que l'adsorption des polymères sur le C-S-H est considérable (*figure 103*). En outre, les adjuvants ralentissent d'autant plus la vitesse de précipitation de la portlandite que l'adsorption des polymères sur la portlandite est important.

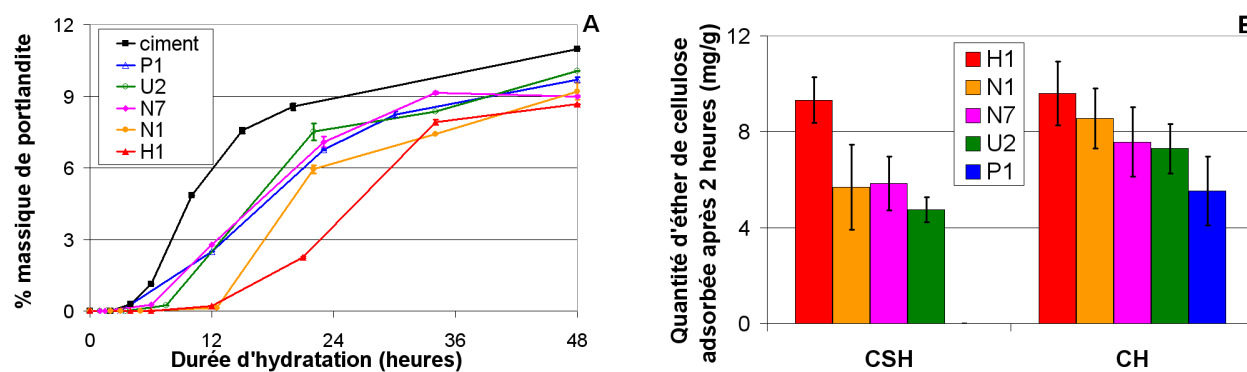


Figure 103 : Cinétique de formation de la portlandite avec $L/s = 0,4$ et $P/C = 0,5 \%$ (A) et adsorption sur la portlandite avec une concentration initiale de 15 mg/g (B)

En outre, de manière analogue à ce qui est observé en suspension diluée dans une solution d'hydroxyde de calcium (*figure 98*), la nature du ciment employé est un paramètre primordial pour l'effet retard engendré par l'éther de cellulose en pâte de ciment (*figure 99 et 104*). Le second pic calorimétrique (correspondant à nouveau à la précipitation de la portlandite d'après une étude par diffractométrie des rayons X) est bien plus retardé dans le cas de l'hydratation avec le ciment gris sans C_3A , comparativement à l'hydratation avec le ciment blanc à fort C_3A ou avec le ciment gris. Une nouvelle fois, la teneur en C_3A apparaît un paramètre intéressant pour expliquer les différences constatées sur les profils calorimétriques. Cependant, en absence d'élément probant, il convient de rester assez prudent sur l'origine de la variation de l'effet retard sur la précipitation de la portlandite en fonction de la nature du ciment utilisé.

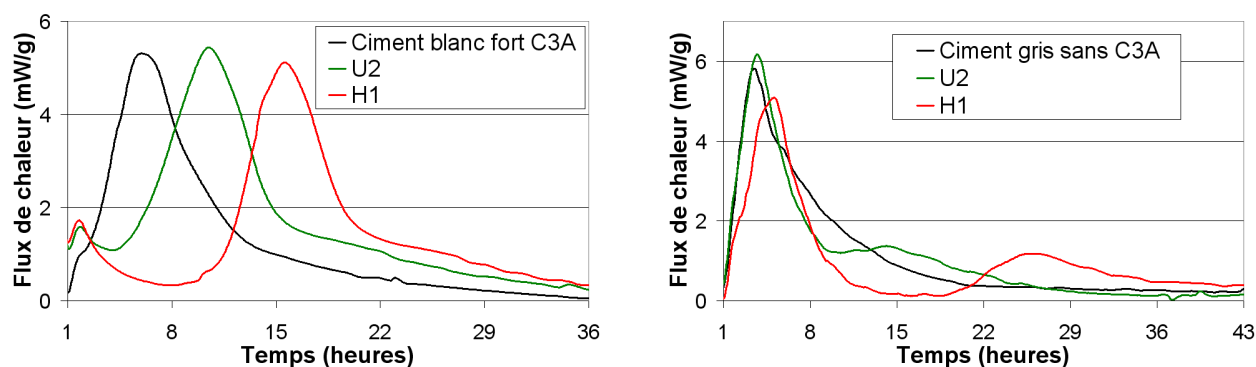


Figure 104 : Calorimétrie isotherme à 25 °C de l'hydratation en pâte de ciment avec mélange externe, $L/s = 0,4$ et $P/C = 0,5 \%$

L'étude en pâte de ciment permet d'établir les mêmes conclusions que l'étude en suspension de ciment. Les éthers de cellulose présentent un effet inhibiteur sur la précipitation du C-S-H, mais également de la portlandite. Le ralentissement du début de la précipitation de la portlandite est probablement lié à l'effet inhibiteur des adjuvants sur la germination-croissance des hydrosilicates de calcium (qui est proportionnelle à la capacité des polymères à s'adsorber sur le C-S-H). Par contre, le ralentissement de la précipitation de la portlandite indique certainement une action des éthers de cellulose directement sur la portlandite. Cet effet semble lié à la capacité des polymères à s'adsorber sur la portlandite. Enfin, la nature du ciment employé est extrêmement importante. En effet, des paramètres encore mal identifiés semblent pouvoir exacerber l'effet inhibiteur induit par les éthers de cellulose.

V.F.3 Consommation des éthers de cellulose lors de l'hydratation

La cinétique de consommation des adjuvants durant l'hydratation du ciment a été réalisée (*figure 105 A*). La consommation de l'éther de cellulose apparaît assez modérée durant la période d'hydratation correspondant à la précipitation du C-S-H, puis elle s'accélère sensiblement dès que la portlandite commence à précipiter. Ces tendances concordent avec les résultats d'isothermes d'adsorption qui montrent une affinité importante des éthers de cellulose pour le C-S-H et la portlandite.

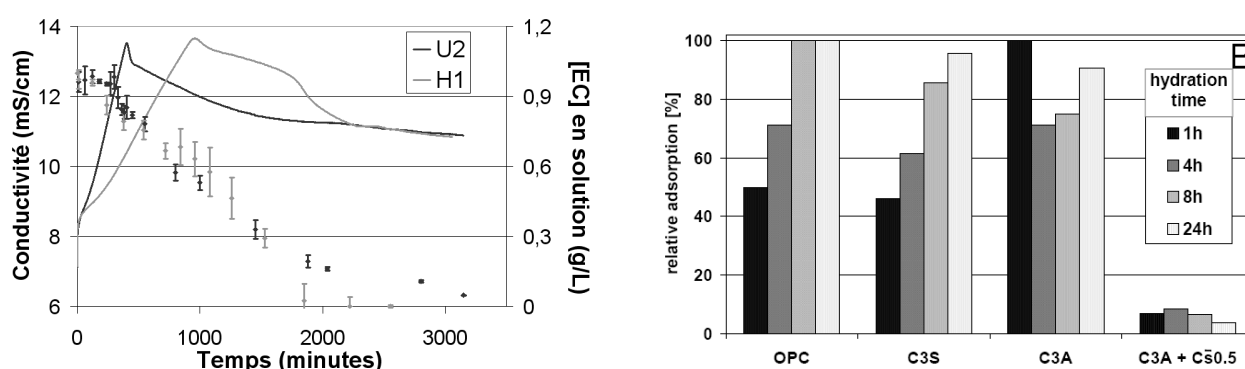


Figure 105 : Cinétique de consommation des éthers de cellulose H1 et U2 lors de l'hydratation du ciment avec $L/S = 20$, $P/C = 2\%$ (soit une concentration initiale de 1 g.L^{-1}) et $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 20 \text{ mM}$ (A) et dépendance entre adsorption d'un HEC de $DS = 1,1$ et la durée d'hydratation de phases cimentaires anhydres [Mueller et al., 2005] (B)

Les seules données existantes concernant la consommation des éthers de cellulose lors de l'hydratation des phases cimentaires anhydres sont plutôt cohérentes avec nos résultats [Mueller et al., 2005]. En effet, l'adsorption relative des éthers de cellulose augmente sensiblement durant l'hydratation du ciment et du C_3S (*figure 105 B*). Mueller interprète l'augmentation de l'adsorption relative des adjuvants avec la durée de l'hydratation, par la formation des C-S-H qui accroît la surface disponible pour l'adsorption des molécules.

Mais les isothermes d'adsorption sont des mesures "statiques" réalisées sur des phases pures hydratées, pour des durées suffisamment courtes pour qu'aucun phénomène de germination croissance n'ait lieu. Le cas des phases pures anhydres est plus complexe, car seul des "pseudo-isothermes d'adsorption" sont réalisables [Merlin, 2002].

Par exemple, la mesure de la quantité de polymère adsorbée sur le C_3S n'est pas une isotherme d'adsorption classique. Le système avec une phase anhydre n'est jamais à l'équilibre thermodynamique. En fait, Il est indispensable que la variation de surface spécifique et la quantité de C-S-H formée durant la durée du "pseudo-isotherme" soit faible pour considérer que l'interface C_3S -eau change peu. Pour ce faire, des temps de contact assez courts entre la phase anhydre et le polymère sont nécessaires (de l'ordre d'une heure). Ainsi, des "pseudo-isothermes" d'adsorption ont également été effectuées sur des phases anhydres. Mais ces données n'ont pas été reportées dans ce chapitre. Néanmoins, le lecteur qui souhaite approfondir cette thématique de l'adsorption des éthers de cellulose sur les phases cimentaires, trouvera en annexe de ce mémoire l'ensemble des résultats d'adsorption sur les phases anhydres et hydratées générés au cours de l'étude (Annexe D paragraphe I).

Les mesures "dynamiques" de consommation des adjuvants lors de l'hydratation du ciment interviennent alors qu'à chaque instant des nouvelles surfaces susceptibles d'avoir une affinité pour les adjuvants sont créées. Ces expériences ne permettent donc pas de quantifier précisément la quantité de polymère adsorbée à la surface des phases minérales (contrairement aux isothermes d'adsorption). Cependant, ces résultats apportent des éléments de réponse intéressants concernant le devenir des molécules adsorbées sur les surfaces des phases minérales.

En effet, il est *a priori* envisageable de considérer que les éthers de cellulose adsorbés soient incorporés en tant qu'inclusion dans les cristaux qui croissent. Nos résultats laissent alors penser que l'incorporation de tout l'éther de cellulose introduit initialement en tant qu'inclusion dans la structure des hydrates (C-S-H et portlandite notamment) est possible. Ces expériences rendent plus compte de l'incorporation et de la consommation des adjuvants plutôt que de la quantité de polymère spécifiquement adsorbée.

Les éthers de cellulose peuvent probablement s'incorporer en tant qu'inclusion dans la structure des hydrates sur lesquels ils s'adsorbent. Ce phénomène apparaît suffisamment important pour que tout l'éther de cellulose initialement introduit s'avère consommé au bout de 48 heures d'hydratation.

V.G Proposition d'un scénario d'interaction

L'étude réalisée apporte des éléments intéressants pour répondre au moins partiellement aux problématiques soulevées au début de ce chapitre :

- ▷ Quel est le responsable du retard d'hydratation : Les résultats présentés lors des chapitres IV et V laissent assez peu de place au doute. Les éthers de cellulose sont stables en milieu alcalin et sont très certainement directement responsables de l'effet inhibiteur observé sur la cinétique d'hydratation des phases cimentaires.
- ▷ Quelle est l'origine du retard : Les conclusions des différentes expériences menées sur cette thématique plaident en faveur d'une inhibition de certaines phases hydratées (principalement les hydroaluminates de calcium C_xAH_y , la portlandite, l'hydrosilicate de calcium et dans une moindre mesure l'ettringite). Au contraire, aucun élément tangible ne laisse penser que l'effet inhibiteur de la cinétique d'hydratation provoqué par les éthers de cellulose pourrait avoir comme origine un impact sur la dissolution des phases anhydres ou sur la complexation d'espèces ioniques en solution.
- ▷ Quel est le mode d'action des éthers de cellulose : L'inhibition de la formation des phases hydratées est d'autant plus conséquente que l'adsorption des adjuvants sur ces phases hydratées est importante. Cette adsorption provoque de nombreuses modifications du processus d'hydratation, comme la diminution de la quantité de germes initiaux, un changement de mode de croissance des C-S-H et plus généralement le besoin d'une force motrice plus importante pour initier la précipitation des hydrates (qui se traduit par une sursaturation maximale plus élevée). Le scénario d'interaction proposé donne une place prédominante aux phénomènes d'adsorption sur des sites spécifiques comme Si-OH, Ca-OH ou Al-OH. Cette hypothèse permet d'expliquer l'influence des paramètres moléculaires sur la cinétique d'hydratation du ciment déterminée au chapitre III. L'un des paramètres clefs pourrait être le nombre de sites hydroxyle résiduels de la cellulose. En effet, la teneur et la nature des degrés de substitution greffés agissent directement sur la solubilité et l'adsorption des éthers de cellulose sur les phases hydratées, en diminuant le nombre de sites hydroxyle résiduels de la cellulose et donc la capacité des polymères à former des liaisons hydrogène.

V.H Apports de cette étude et perspectives

Pour respecter le cahier des charges imposé par le CEReM, nous avons pris en compte les contraintes inhérentes au fait d'entreprendre des recherches collectives qui intéressent autant les chimistes, les cimentiers que les fabricants de mortiers. À cette intention, l'étude a été volontairement centrée sur des produits organiques et des systèmes minéraux modèles de complexité croissante. Ainsi, tout en restant très en amont des applications industrielles, les méthodes expérimentales mises en œuvre et les résultats générés ont permis de mieux saisir les phénomènes physico-chimiques en jeu. Les grandes lignes d'un scénario d'interaction ont donc pu être proposés pour décrire l'influence des éthers de cellulose sur la cinétique d'hydratation des phases cimentaires.

Il appartient maintenant aux différents acteurs du consortium d'approfondir les problématiques qui les concernent plus particulièrement et qui ne pouvaient pas être traitées au sein du CEReM. Aux lumières des données fondamentales que nous avons obtenues, des études guidées par des objectifs industriels précis peuvent être réalisées. Dans cette optique, un certain nombre de projets sont maintenant envisageables :

- ▷ Développer des formules de ciment adapté à un type d'éther de cellulose pour obtenir une cinétique d'hydratation parfaitement maîtrisée. Le poids sur la cinétique d'hydratation de différents paramètres comme la teneur et la nature de la source de sulfate (gypse, hémihydrate, anhydrite), la quantité d'alcalin soluble, le rapport des phases aluminates anhydres sur les phases silicates anhydres, ou encore la finesse du ciment pourraient ainsi être évalués.
- ▷ Tester des molécules d'éthers de cellulose présentant des balances en groupements hydrophiles et hydrophobes non utilisées à ce jour. Ces polymères permettraient d'induire un comportement particulier vis-à-vis de la cinétique d'hydratation.
- ▷ Rationaliser l'emploi des éthers de cellulose dans la formulation des mortiers, notamment pour éviter des interactions avec d'autres adjuvants pouvant affecter les propriétés d'usage du mortier comme le temps ouvert (et donc la cinétique d'hydratation), la maniabilité (et donc les propriétés rhéologiques), la stabilité de l'air entraîné ou encore les propriétés d'adhérence de l'enduit.

En effet, outre les éthers de cellulose, de nombreuses autres molécules organiques sont fréquemment introduites dans la formulation des mortiers dont les latex, d'autres polysaccharides (éthers d'amidon, dextrine, ...), des entraîneurs d'airs et des agents anti-retrait. Les latex sont des particules polymères hydrophobes en suspension dans une phase aqueuse. Cette suspension de particules compactes floccule en absence de stabilisation. Pour assurer la stabilité colloïdale, des polymères non chargés (stabilisation stérique) ou chargés (stabilisation électrostérique) sont utilisés. Dans le cadre du CEReM, les interactions entre les latex et le ciment ont été étudiées [Goto, 2006]. De plus, le comportement des systèmes ternaires éther de cellulose - latex - ciment a été rapidement examiné dans le cadre d'une collaboration entre différents groupes de travail du CEReM. Les adjuvants utilisés pour cette étude cinétique sont cinq latex (*tableau 17*) et le panel de cinq éthers de cellulose usuellement employé.

Tableau 17 : Description des différents latex utilisés pour les études CEReM [Goto, 2006]

Latex	ac1a	SA	EVA
Nature chimique du coeur	styrène/acrylate de n-butyle/acide métacrylique	styrène/acrylate de n-butyle	éthylène/acétate de vinyle
Type de stabilisation	électrostérique	stérique	stérique

Latex	EVA/VeOVa non chargé	EVA/VeOVa chargé
Nature chimique du coeur	éthylène/acétate de vinyle/acétate versatate	éthylène/acétate de vinyle/acétate versatate
Type de stabilisation	stérique	électrostérique

Tout d'abord, l'impact des latex sur la précipitation de la portlandite est obtenu par conductimétrie. Les latex induisent des retards d'hydratation disparates, même si le retard engendré par les latex est plus faible que celui induit par les éthers de cellulose (*figure 106*). La partie chargée du système de stabilisation et les molécules hydrosolubles du latex ac1a semblent avoir un impact important sur le retard de précipitation de CH [Goto, 2006].

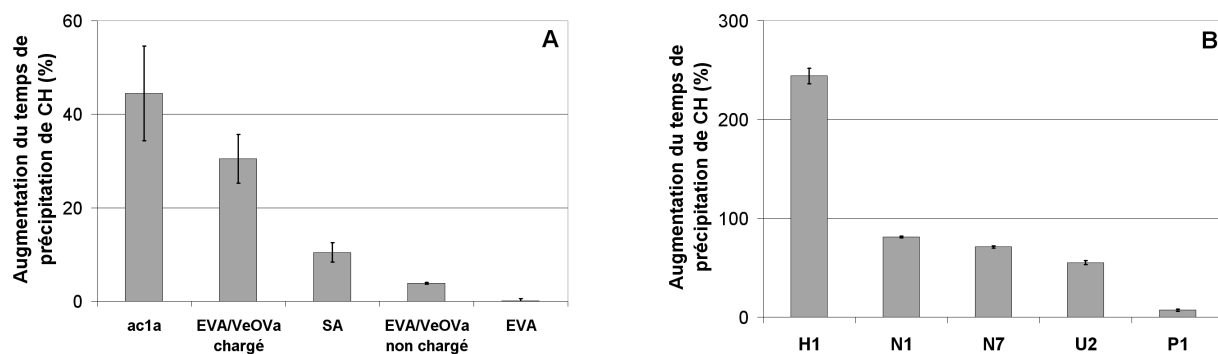


Figure 106 : Retard de précipitation de CH pour les éthers de cellulose avec $P/C = 2\%$ (A) et les latex avec $P/C = 5\%$ (B) en suspension $L/s = 20$ et $[Ca(OH)_2] = 20$ mM

Une additivité des retards obtenus sur les deux systèmes binaires concorde assez bien avec le retard engendré par le système ternaire (*figure 107*). Cependant, il ne faut pas tirer de conclusions trop hâtives. Ces résultats préliminaires sont insuffisants pour avoir une idée précise des interactions entre adjuvants sur la cinétique d'hydratation. Une étude plus poussée permettrait de comprendre d'éventuelles incompatibilités entre adjuvants.

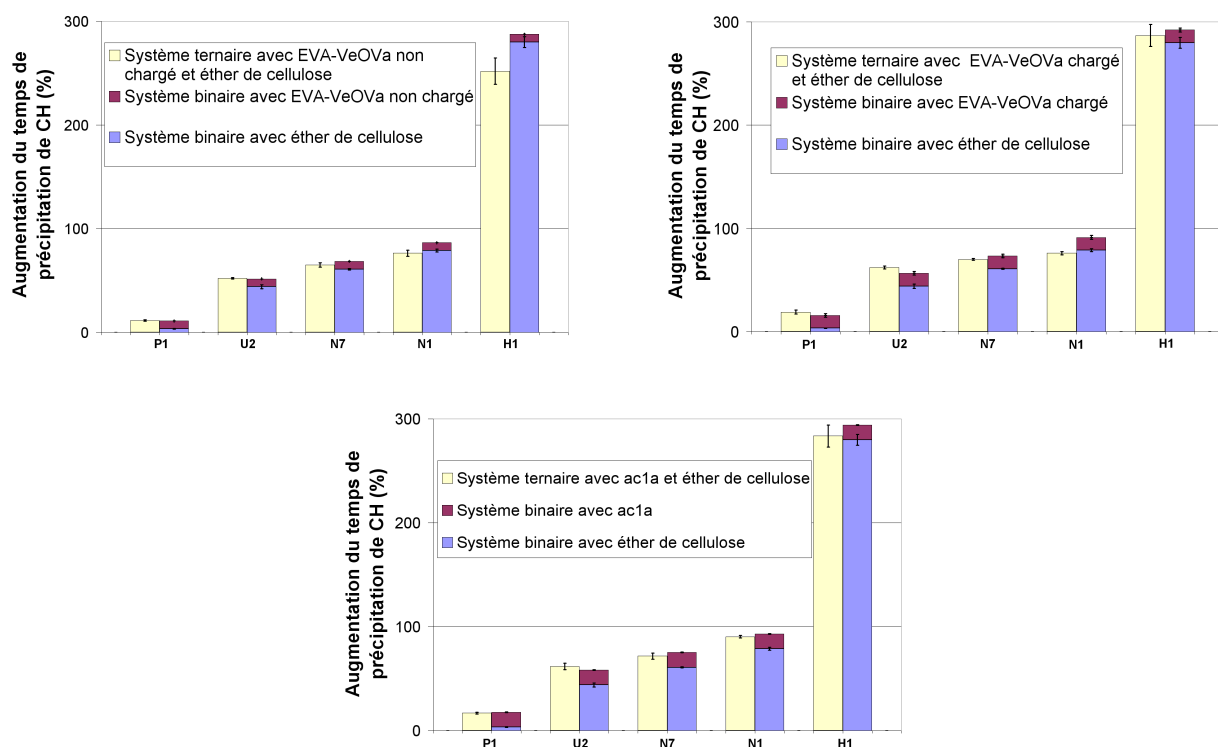


Figure 107 : Retard de précipitation de CH pour les systèmes ternaires éthers de cellulose - latex - ciment en suspension $L/s = 20$ et $[Ca(OH)_2] = 20$ mM, avec $P/C = 2\%$ pour les éthers de cellulose et $P/C = 3\%$ pour les latex

Troisième partie

RECHERCHES EXPLORATOIRES

Impact des éthers de cellulose sur les propriétés des matériaux cimentaires frais et durcis

VI.A Problématique et contexte

En marge de la problématique principale de l'étude concernant la cinétique d'hydratation, une "recherche exploratoire" sur l'impact des éthers de cellulose sur les propriétés des matériaux cimentaires frais et durcis est proposée. Il faut entendre par "recherche exploratoire", la volonté d'appréhender sans *a priori* des propriétés encore mal comprises.

La rétention d'eau est une propriété majeure procurée par l'éther de cellulose à un mortier à l'état frais. Elle traduit la résistance au "grillage" du mortier. En limitant la succion de l'eau de gâchage par le support, l'éther de cellulose permet au ciment contenu dans le mortier de s'hydrater progressivement et d'obtenir *in fine* de bonnes propriétés mécaniques. D'un point de vue pratique, la rétention d'eau conditionne également la nécessité d'humidification du support avant application, et de réhumidification du mortier après application (en cas de risque de dessiccation). Enfin, cette régulation des transferts hydriques à l'interface entre le mortier frais et le support participe à l'amélioration des propriétés adhésives du mortier [Bertrand, 2004].

Un enduit doit satisfaire un certain nombre de conditions en terme de transferts hydriques. D'abord, l'humidité joue un rôle néfaste sur les propriétés mécaniques et thermiques. Elle peut entraîner des variations dimensionnelles, des déformations ou d'autres effets physico-chimiques (corrosion des aciers dans le béton, apparition des efflorescences) ou biologiques (prolifération de micro-organismes) qui conduisent à des défauts d'esthétisme des parois. Or, l'hygrométrie de l'air ambiant à l'intérieur de l'habitat est une cause essentielle de la condensation dans les murs. Par conséquent, l'enduit ne doit en aucun cas représenter une gêne au transfert de vapeur d'eau de l'habitation vers l'extérieur. Par ailleurs, appliqué sur un mur, l'enduit empêche le transfert d'eau de pluie de l'extérieur vers l'intérieur de l'habitation. Ainsi, pour respecter les exigences d'imperméabilité à l'eau de la façade enduite, le mortier doit présenter une forte résistance au transfert de l'eau liquide.

Pour améliorer notre compréhension de l'influence des éthers de cellulose sur les propriétés des matériaux cimentaires, ce chapitre propose :

- ▷ de caractériser les transferts hydriques à l'état frais et d'étudier l'influence des éthers de cellulose sur le phénomène de rétention d'eau,
- ▷ d'examiner le comportement rhéologiques des mortiers et d'étudier l'impact de la rhéologie sur le phénomène de rétention d'eau,
- ▷ d'observer la formation et la répartition des structures partiellement hydratés d'éther de cellulose et d'évaluer leur rôle sur les transferts hydriques,
- ▷ de caractériser les transferts hydriques à l'état durci et d'examiner l'impact des éthers de cellulose sur l'absorption d'eau par capillarité, sur la perméabilité à l'eau liquide et à la vapeur d'eau,
- ▷ de mettre en évidence l'organisation du réseau poreux et déterminer son influence sur les propriétés hydriques.

À l'état frais, un mortier doit présenter une excellente rétention d'eau pour empêcher l'absorption de l'eau de gâchage par le support, et assurer ainsi de bonnes propriétés mécaniques et adhésives. À l'état durci, l'enduit de façade doit résister à la pénétration des gouttes d'eau de pluie, mais également laisser traverser la vapeur d'eau. Mais sur quels paramètres influent l'éther de cellulose pour obtenir ces comportements remarquables ?

VI.B Mesure de la rétention d'eau

Deux essais normalisés (méthode DIN 18555 et ASTM C91) sont habituellement utilisés pour caractériser la propriété de rétention d'eau d'un mortier (cf. paragraphe II.F.2). Une étude préliminaire a donc été réalisée pour comparer les résultats générés par chacune de ces deux méthodes. Les valeurs de rétention d'eau sont obtenues sur des mortiers CEReM (cf. paragraphe II.F.1), avec une teneur en eau constante. La maniabilité peut donc être très différente suivant l'éther de cellulose introduit. La valeur proche de 60 % correspond au mortier CEReM non adjuvanté. Dans un premier temps, la comparaison des méthodes ASTM et DIN pour des mortiers adjuvantés avec les MHEC C1, C2, C3 et C4 et les MHPC U1, U2, P1 et P2 est entreprise (*figure 108 A*).

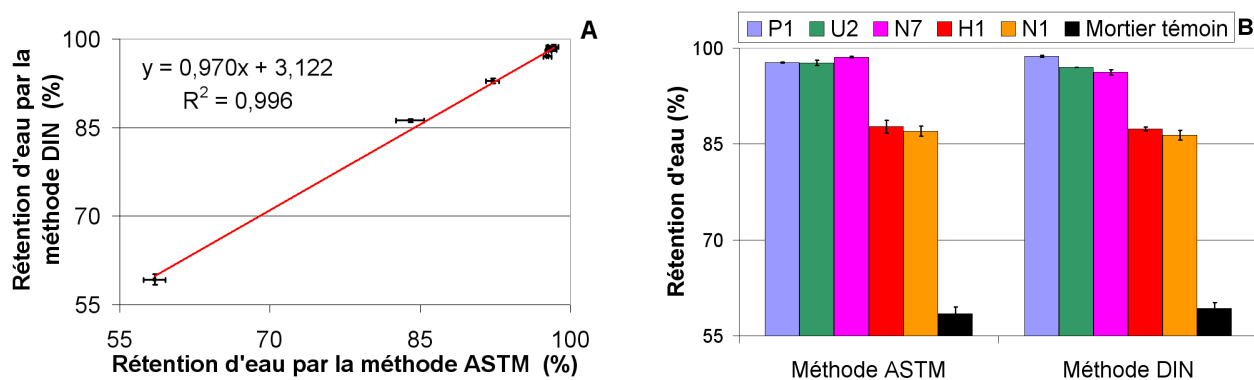


Figure 108 : Comparaison des méthodes DIN et ASTM pour la rétention d'eau des mortiers

Il apparaît que les deux méthodes aboutissent à des résultats comparables. La méthode utilisée pour caractériser les propriétés de rétention d'eau des mortiers présente un faible impact sur la valeur de rétention d'eau obtenue (*figure 108 A*). La présence d'éther de cellulose augmente toujours sensiblement la rétention d'eau atteinte (au minimum de 85 % pour les molécules étudiées contre ≈ 60 % pour le mortier témoin non adjuvanté). En outre, il est intéressant de constater que le panel des cinq éthers de cellulose usuellement utilisés conduit à des propriétés de rétention d'eau assez disparates, entre 85 % et 99 % (*figure 108 B*).

Nos résultats indiquent que les méthodes ASTM C91 et DIN 18555 donnent des valeurs de rétention d'eau comparables. Le panel de cinq éthers de cellulose utilisés semble intéressant pour évaluer les paramètres clefs susceptibles d'induire une excellente rétention d'eau.

VI.C Modification rhéologique des mortiers

VI.C.1 Rhéologie des mortiers adjuvantés et impact sur la rétention d'eau

Les éthers de cellulose présentent une gamme de masses moléculaires permettant d'obtenir le comportement rhéologique souhaité pour chaque application. Typiquement, les éthers de cellulose présentent des plages de masses moléculaires d'une centaine de milliers à plusieurs millions de daltons. Dans le cas général, le lien entre la viscosité intrinsèque et la masse molaire est donnée par la relation de Mark-Houwink-Sakurada (*équation 13*) avec $[\eta]$ la viscosité intrinsèque, M la masse molaire, K et α des constantes [Fontanille et al., 2002]. Mais cette relation n'est valable que pour des solutions de polymère, et non pour des suspensions comme des mortiers. Ainsi, le lien entre masse moléculaire et viscosité est dans notre cas bien plus complexe. En effet, la viscosité du mortier est augmentée lors de la formation dans la matrice minérale d'un réseau polymère plus ou moins rigide. Ces structures de polymère sont caractéristiques des polysaccharides associatifs [Renaud et al., 2005].

$$[\eta] = K \times M^\alpha$$

Equation 13 : Relation de Mark-Houwink-Sakurada [Fontanille et al., 2002]

Il apparaît intéressant d'évaluer l'impact de la modification apparente de la mobilité de l'eau de gâchage sur les phénomènes de rétention d'eau. En présence d'adjuvant, les propriétés rhéologiques des systèmes cimentaires à l'état frais ont donc été examinées. L'application du modèle Herschel-Bulkley (*équation 14*) sur les rhéogrammes représentant la contrainte en fonction du taux de cisaillement, a permis de déterminer le seuil d'écoulement des mortiers adjuvantés (avec τ_0 le seuil d'écoulement en Pa, τ la contrainte en Pa, ϵ la déformation et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement en s^{-1}).

$$\begin{aligned} \tau < \tau_0 & \quad \dot{\gamma} = 0 \\ \tau > \tau_0 & \quad \dot{\epsilon} = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \end{aligned}$$

Equation 14 : Modèle Herschel-Bulkley [Couarraze et al., 2000]

La formulation du mortier CEReM contient 0,27 % d'éther de cellulose en pourcentage massique du mélange sec. Pour évaluer l'impact de la teneur en éther de cellulose du mortier sur le seuil d'écoulement, des mortiers avec 0,14 % et 0,54 % d'éther de cellulose ont également été réalisés (*figure 109*). Il convient de souligner que le taux de gâchage est maintenu constant quelle que soit la teneur et la nature de l'éther de cellulose. La teneur en eau n'a donc pas été ajustée pour travailler à maniabilité constante. Ainsi, de grandes différences de maniabilité sont obtenues suivant l'éther de cellulose employé. Un pré-cisaillement de la pâte est effectué à l'aide d'un malaxeur préalablement aux mesures rhéologiques. Le mortier est introduit dans le rhéomètre deux minutes après la gâchée.

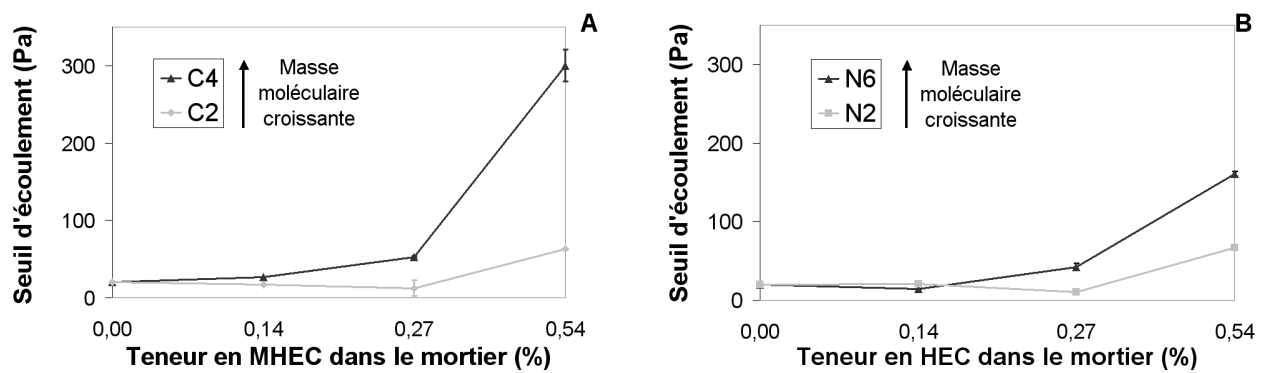


Figure 109 : Seuil d'écoulement des mortiers CEReM en fonction de la teneur en éther de cellulose

Pour les formulations de mortier contenant une faible quantité d'adjuvant, aucune différence n'est observée sur le seuil d'écoulement. Au contraire, pour des teneurs en éther de cellulose plus importantes, il apparaît que le seuil d'écoulement croît lorsque la masse moléculaire de l'éther de cellulose augmente. Nous pouvons ainsi légitimement supposer que le mortier frais possède, au repos, un réseau tridimensionnel d'autant plus rigide que la masse moléculaire et la quantité d'éther de cellulose sont importantes. Le seuil d'écoulement correspond alors à la force nécessaire pour "casser" et "rompre" ce réseau formé dans la matrice cimentaire par l'adjuvant. Cette observation est cohérente avec l'élaboration des structures associatives qui sont souvent reportées dans la littérature pour cette famille de polymères (cf. paragraphe I.C.1.c). Les différences dans les propriétés rhéologiques induites par l'éther de cellulose pourraient ainsi provenir de la plus ou moins grande capacité des polymères à former un réseau associatif rigide dans le matériau cimentaire.

Les mesures de viscosité sur les mortiers CReM confirment ainsi l'hypothèse d'un réseau formé par l'éther de cellulose dans la matrice cimentaire. L'impact de la masse moléculaire et de la nature des substituants greffés est nettement observé. Pour des molécules présentant des degrés de substitution identiques, il apparaît sur la *figure 110 A* que la viscosité des mortiers est d'autant plus importante que la masse moléculaire des adjuvants est élevée. Cette tendance peut être interprétée par la formation d'une structure associative en toile avec des liens croisés (*figure 110 B*), qui serait facilitée lorsque la masse moléculaire des polymères introduits dans le mortier est élevée.

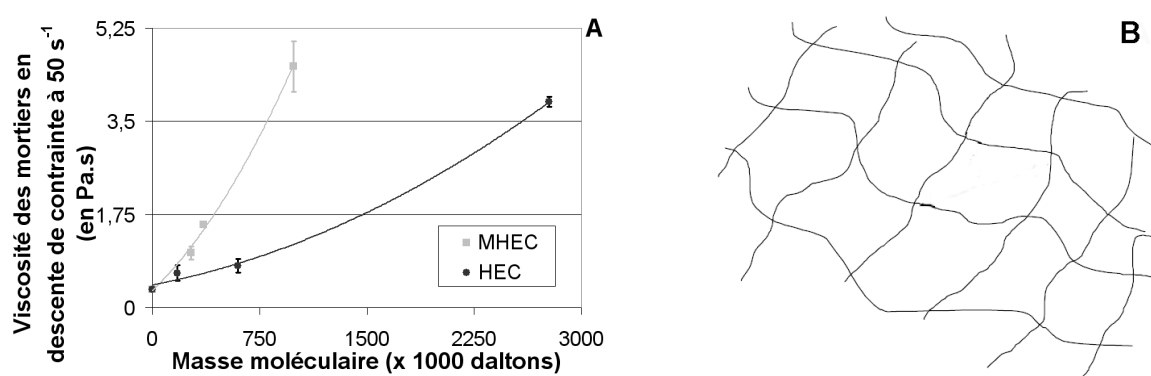


Figure 110 : Viscosité des mortiers avec 0,27 % d'adjuvant (A) et structure associative (B)

En outre, une influence de la nature et du nombre des substituants greffés sur la viscosité est également observée. Les molécules MHEC possèdent des groupements hydrophiles (hydroxyéthyles) et hydrophobes (méthoxyyles). Au contraire, les molécules HEC présentent uniquement des groupements hydrophiles (hydroxyéthyles). Or les noeuds de réticulation, formant la toile du réseau associatif, sont partiellement créés par des agrégats hydrophobes [Esquenet, 2003]. Ainsi, à masse moléculaire identique, les HEC présentent une moindre capacité à former des agrégats hydrophobes (et donc des noeuds de réticulation) que les MHEC. La "rigidité" de la structure associative, présente dans le mortier au jeune âge, est donc fortement dépendante de la nature chimique du polymère. Par conséquent, un réseau associatif plus "lâche" pourrait expliquer la viscosité moins élevée observée en présence de HEC, comparativement aux MHEC. Mais la capacité de ce réseau polymère à réduire la mobilité de l'eau de gâchage peut-elle intervenir dans le phénomène de rétention d'eau ? Pour examiner cette hypothèse, L'évolution de la rétention d'eau en fonction de la masse moléculaire de molécules présentant le même degré de substitution est réalisée (*figure 111*).

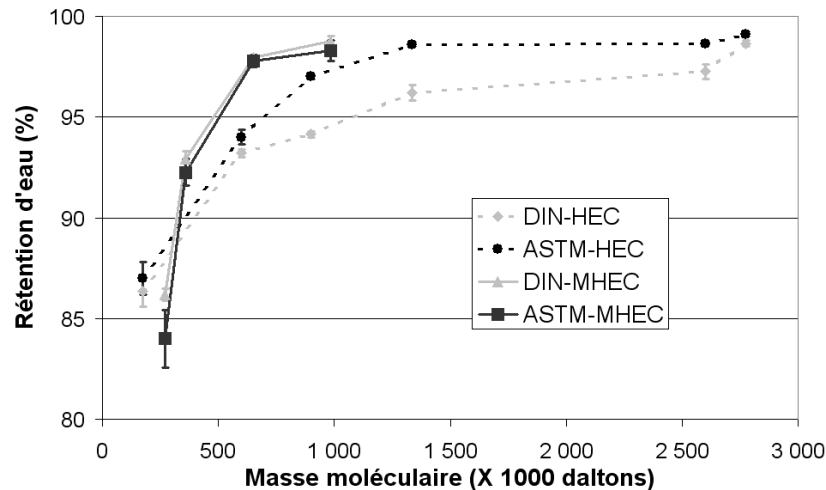


Figure 111 : Rétention d'eau en fonction de la masse moléculaire des éthers de cellulose

La seule augmentation de la masse moléculaire permet un accroissement substantiel de la rétention d'eau des mortiers (de 85 % à 99 % pour la formulation CEReM). Une valeur minimale de masse moléculaire semble être nécessaire pour atteindre une excellente rétention d'eau. Cette limite est d'autant plus faible que la propension des molécules à former un réseau rigide, grâce à leur degré de substitution, est importante. Cette limite est proche de 700 000 daltons pour les MHEC (panel C, 25 % de OCH_3 soit $\text{DS} = 1,5$ et 3,3 % de EOOH soit $\text{MS} = 0,1$), et atteint 1 500 000 pour les HEC (panel N, 56 % de EOOH soit $\text{MS} = 2,5$) testés avec la formulation de mortier CEReM.

L'augmentation de la masse moléculaire, pour une molécule à degré de substitution constant, augmente donc la viscosité, le seuil d'écoulement et la rétention d'eau des mortiers (saut de 85 % à 99 %). Mais pour des polymères de faible masse moléculaire, les propriétés rhéologiques du mortier adjuvanté peuvent être comparables à celles du mortier témoin non adjuvanté. En revanche, dans ce cas précis, d'énormes différences en terme de rétention d'eau persistent entre le mortier adjuvanté "très fluide" et le mortier témoin sans adjuvant. Ainsi, même si la modification des propriétés rhéologiques des mortiers adjuvantés (en jouant sur les différents paramètres de structure des éthers de cellulose comme les degrés de substitution ou la masse moléculaire) semblent avoir un impact sur le phénomène de rétention d'eau, d'autres paramètres doivent certainement entrer en jeu.

Les propriétés rhéologiques résultant de la formation d'un réseau associatif plus ou moins "rigide" expliquent partiellement les bonnes propriétés de rétention d'eau d'un mortier.

VI.C.2 Phénomène de ségrégation et de ressuage

Deux approches sont possibles pour étudier les propriétés des mortiers adjuvantés :

▷ Étude à maniabilité constante

Cette démarche consiste à ajuster la quantité d'eau de gâchage ajoutée au prémélange sec, afin de toujours obtenir la même consistance du mortier à l'état frais, quel que soit le polymère introduit. Cette approche est nécessaire lorsque l'on souhaite déterminer l'impact d'un adjuvant sur une propriété qui nécessite de réaliser des tests avec une maniabilité convenable, comme la confection d'éprouvettes d'enduit coulées sur des supports pour en évaluer l'adhérence. En revanche, il devient alors assez difficile de dissocier l'effet de l'eau et de l'adjuvant lorsque l'on compare les propriétés des différents mortiers adjuvantés à maniabilité constante.

▷ Étude à teneur en eau constante

En gardant le taux de gâchage constant, il est possible de comparer des formulations entre lesquelles un seul paramètre varie, la chimie de l'adjuvant. Ainsi, l'impact de l'adjuvant (et uniquement de celui-ci) sur les propriétés du mortier est examiné. Cependant, la maniabilité du matériau cimentaire s'en trouve affectée. La réalisation de certains essais normalisés prévus pour des matériaux avec une maniabilité convenable ne sont donc pas toujours possibles en travaillant à teneur en eau constante.

Chacune des deux démarches présentent des avantages et des inconvénients. Réaliser alternativement chacune des méthodes est certainement la meilleure des solutions. Cependant, pour cette étude de recherche exploratoire, nous nous sommes focalisés sur l'influence de la chimie de l'adjuvant sur des mortiers à teneur en eau constante. Cette méthodologie a été utilisée pour réaliser les mortiers adjuvantés sur lesquels repose l'étude de rétention d'eau et du comportement rhéologique des matériaux cimentaires présentées dans les paragraphes précédents. Des maniabilités très différentes ont donc été obtenues. Les mortiers les plus "fluides" ont permis d'observer des phénomènes de ségrégation et de ressuage importants lors du durcissement des éprouvettes (*figure 112*). Les coupes d'éprouvettes $4 \times 4 \times 16$ cm sont réalisées avec la formulation CERE_M (cf. paragraphe II.F.1) qui utilise un rapport E/c de 1 et une teneur en éther de cellulose de 0,27 %.

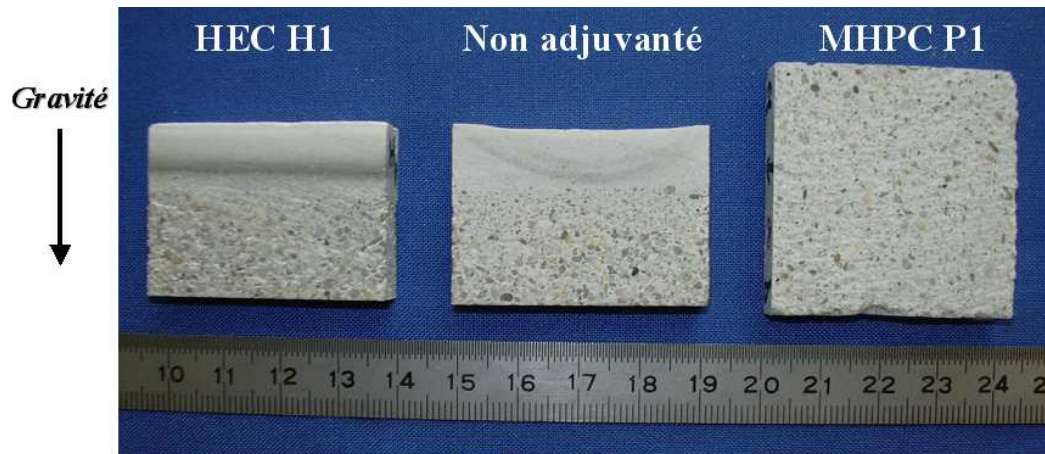


Figure 112 : Aspect macroscopique des éprouvettes de mortiers CEReM (cure de 14 jours à 100 % HR et 20 °C)

Pour le MHPC P1 ($\overline{M}_p = 1\,000\,000$ daltons, 27,5 % de OCH_3 , 19 % de POOH), l'adjuvant assure une bonne homogénéité au mortier. Cette homogénéité est certainement induite par les propriétés rhéologiques résultant de la formation d'un réseau associatif rigide. En revanche, en présence de HEC H1 ($\overline{M}_p = 175\,000$ daltons, 48,5 % de EOOH), comme pour le mortier sans adjuvant, les matériaux cimentaires obtenus sont très hétérogènes car la quantité et la nature de l'adjuvant ne sont pas propices à la création d'une structure associative. La ségrégation du sable sous l'effet de la gravité est observée. Le ressuyage de l'eau de gâchage puis son évaporation explique la variation de taille des éprouvettes. Ce comportement pourrait être indiquer une absence de réseau polymère dans la structure cimentaire.

Les mesures de rétention d'eau avec la méthode DIN indiquent une rétention médiocre pour le mortier non adjuvanté (59 ± 1 %), une rétention moyenne pour le mortier avec H1 ($87,5 \pm 1$ %), et une rétention excellente pour le mortier avec P1 ($99 \pm 0,5$ %). De nouveau, il semble que la formation d'un réseau associatif rigide (évitant les phénomènes de ségrégation et de ressuyage) permet d'augmenter considérablement la rétention d'eau (passage de 85 à 99 %). Cependant, l'éther de cellulose présente également un impact important sur la rétention d'eau, qui ne peut pas s'expliquer par la formation de ce réseau (et des propriétés rhéologiques qui en découlent). Ce comportement est illustré par le cas du mortier adjuvanté avec H1, qui présente une faible masse moléculaire, aucun signe de réseau de polymère dans la matrice cimentaire, mais qui pourtant permet une augmentation de la rétention d'eau de 60 à 87,5 % par rapport au mortier non adjuvanté.

VI.D Impact des films d'éther de cellulose

Deux axes d'étude semblent particulièrement intéressants pour évaluer si les structures d'éthers de cellulose partiellement hydratés peuvent jouer un rôle direct sur le phénomène de rétention d'eau des mortiers :

▷ La quantification de l'eau "liée"

Les éthers de cellulose sont des polymères qui présentent la particularité de "gonfler" en présence d'eau. Partiellement hydratés, les éthers de cellulose sont alors capables de former des hydrogels ou des films. Une modification de l'état thermodynamiques de l'eau au fur et à mesure que l'on se rapproche de la chaîne du polymère est observée avec une transformation d'eau "libre" en eau "liée".

▷ La barrière de diffusion

Partiellement hydraté, l'éther de cellulose est susceptible de former un film ou un gel jouant le rôle de barrière de diffusion vis-à-vis de l'eau. Ces propriétés sont utilisées en galénique [Michailova et al., 2001; Baumgartner et al., 2002; Hoch et al., 2003]. Les éthers de cellulose sont des excipients usuellement employés pour leur capacité à former un gel, jouant le rôle de barrière physique pour le contrôle de la diffusion d'un principe actif (*figure 113*). Il convient donc de vérifier si de tels réseaux polymères existent dans un mortier à l'état frais (dès 5 minutes après la gâchée). En effet, la présence de films d'éther de cellulose dans le mortier pourrait ainsi représenter autant de résistance en série au transfert de l'eau et donc contribuer aux excellentes propriétés de rétention d'eau du mortier.

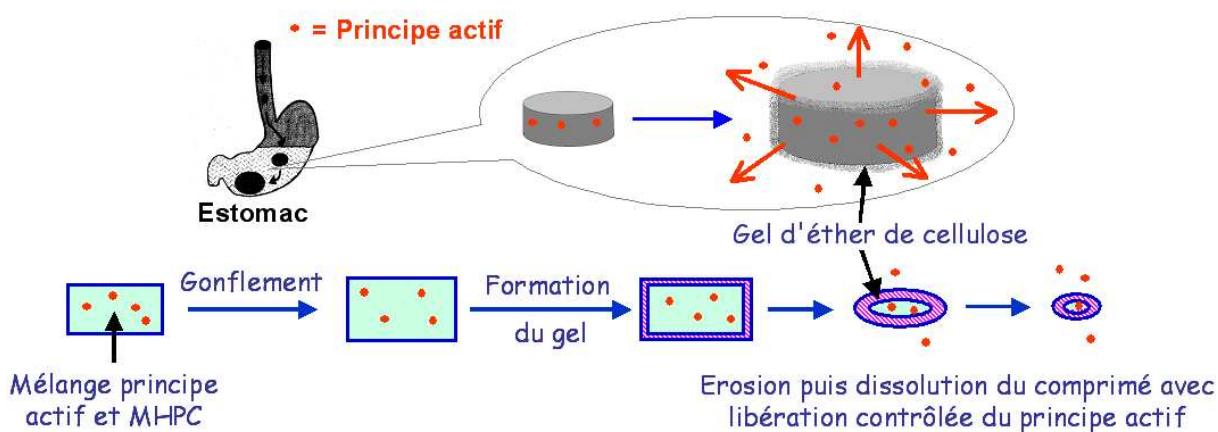


Figure 113 : Diffusion d'un principe actif à travers un gel d'éther de cellulose

VI.D.1 Quantification de l'eau "liée"

Le gonflement des éthers de cellulose a été observé par microscopie environnementale en hydratant progressivement le polymère sous vapeur d'eau (*figure 114*) [Bertrand, 2004]. L'absence de condensation sur la platine durant l'augmentation de l'humidité relative dans la chambre du microscope indique bien que l'éther de cellulose peut agir "comme une éponge" et absorber une certaine quantité d'eau en gonflant. Mais l'éther de cellulose est introduit en très faible quantité dans la formulation d'un enduit. Pour vérifier si cette adsorption d'eau par l'éther de cellulose est suffisamment importante pour jouer un rôle sur le phénomène de rétention d'eau des mortiers, il s'avère nécessaire de déterminer la quantité d'eau "liée" par unité de masse d'éther de cellulose.

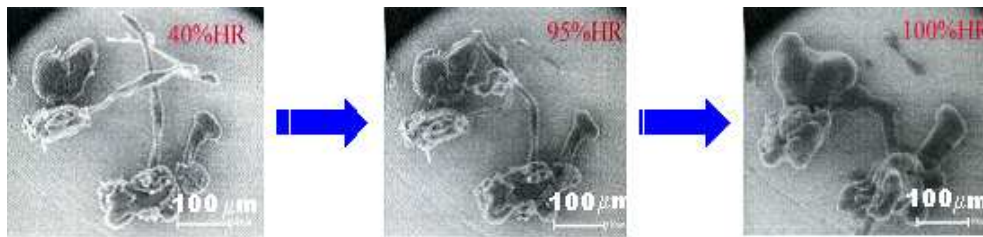


Figure 114 : Hydratation d'un MHEC par microscopie environnementale [Bertrand, 2004]

Les différents états thermodynamiques de l'eau en présence de polysaccharides associatifs, en particulier d'éther de cellulose, ont été caractérisés dans le cadre de nombreuses études sur la galénique [Agrawal et al., 2003; Khalid et al., 2002]. L'eau qualifiée de "liée" est usuellement définie comme l'eau qui est incapable de geler à 0 °C, à cause des interactions avec le polymère. Néanmoins ce terme d'eau "liée" apparaît plus comme une dénomination usuelle pour qualifier l'eau qui ne gèle pas, plutôt qu'un terme qui rend précisément compte de la mobilité et de l'état structural de l'eau dans l'hydrogel [Belton, 1997]. De surcroît, les auteurs distinguent généralement au moins trois états : l'eau "liée", l'eau "libre" (qui est donc non liée et qui gèle à 0 °C) et l'eau "faiblement liée" (ou eau interfaciale). Ces différents états de l'eau sont caractérisés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse thermogravimétrique (ATG), spectroscopie [McCrystal et al., 2002], résonance magnétique nucléaire (RMN) [Belton, 1997] ou dilatométrie [Ford et al., 1995]. À cause des propriétés différentes du polymère mesurées par chaque technique expérimentale, les résultats sont parfois assez disparates. La technique choisie pour notre étude consiste à évaluer la quantité d'eau "liée" par cryo-DSC d'un mélange d'eau pure et de polymère (cf. Annexe A paragraphe VII).

La méthode que nous avons mise au point consiste à refroidir à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ un mélange d'éther de cellulose et d'eau pure dans des proportions connues. Le refroidissement s'effectue avec une programmation linéaire de température de $7\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Après un palier de 20 minutes à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'échantillon est réchauffé avec une programmation linéaire de température de $2\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. L'intégration du pic endothermique de fusion, permet de remonter à la quantité d'eau "libre" et "faiblement liée" contenue dans l'échantillon d'éther de cellulose partiellement hydraté. Par différence avec la quantité d'eau initialement introduite, la quantité d'eau "liée" est alors facilement calculée. Pour les échantillons d'éther de cellulose partiellement hydratés, l'allure symétrique des pics de fusion et le début du phénomène endothermique dès $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ confirment la présence d'eau "faiblement liée" (*figure 115*). En effet, si l'eau était "libre", l'allure du pic de fusion serait asymétrique, avec un début du pic de fusion à une température très proche de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*figure 115*). Les trois états de l'eau ("liée", "faiblement liée" et "libre") sont donc clairement mis en évidence dans nos échantillons. Toutefois, seule la quantité d'eau "liée", ainsi que la somme des quantités d'eau "libre" et "faiblement liée" sont précisément quantifiées.

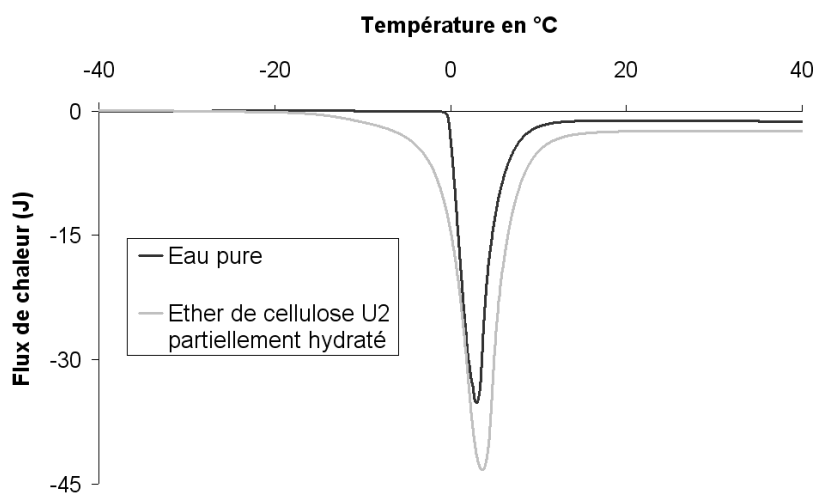


Figure 115 : allure des pics de fusion de l'eau pure et d'éther de cellulose hydraté

La quantité d'eau "liée" est déterminée avec un rapport massique eau sur polymère (noté E/P) de 7,5. Pour ce même rapport, l'eau mélangée avec les polymères P1, U2 et N7 présente plutôt une structure proche d'un "solide" (qui ne prend pas la forme du récipient dans lequel l'échantillon est placé, donc qui ne "coule" pas) alors que pour les adjuvants H1 et N1 la structure observée est proche d'un liquide (*tableau 18*).

Pour tous les échantillons d'éther de cellulose partiellement hydratés, la quantité d'eau "liée" quantifiée est faible et constante (*figure 116 A*). En fait, la masse d'eau "liée" par le polymère est du même ordre de grandeur que la masse du polymère sec introduit initialement, soit entre 7 et 9 molécules d'eau "liée" par motif d'anhydroglucose (*figure 116 B*). Ce résultat est cohérent avec la valeur de 6 molécules d'eau "liée" par motif d'anhydroglucose de MHPC qui est avancée dans la bibliographie [Ford et al., 1995].

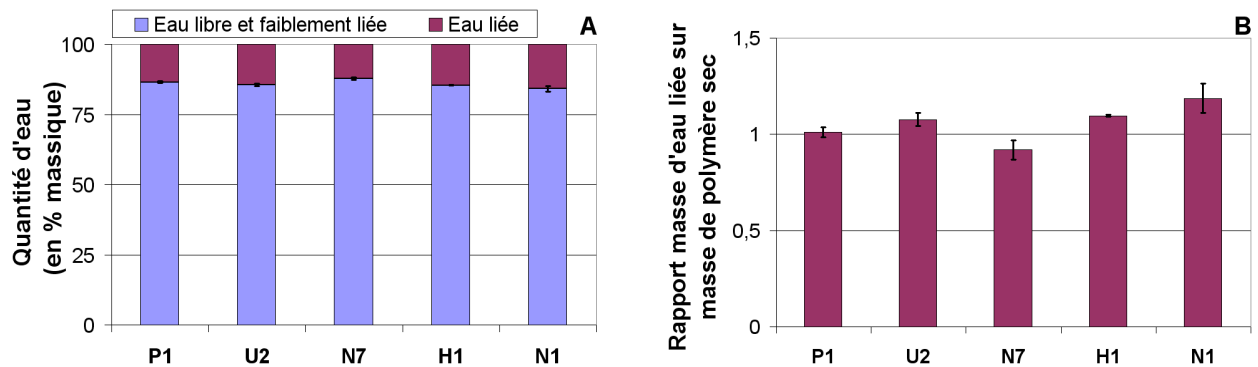


Figure 116 : Quantification de l'eau "liée" dans les éthers de cellulose partiellement hydratés (rapport E/P initial de 7,5)

La masse d'eau "liée" par les éthers de cellulose est du même ordre de grandeur que la masse de polymère sec. Au regard de la faible quantité d'éther de cellulose introduite dans le mortier CReM, il semble que l'eau "liée" sur les chaînes d'éther de cellulose ne participe pas de manière significative aux excellentes propriétés de rétention d'eau.

VI.D.2 Réseau polymère dans la matrice minérale

L'évaluation visuelle de la quantité d'eau maximale pour obtenir une structure "solide" (qui ne "coule" pas) a été entreprise (*tableau 18*). Les MHPC peuvent absorber une quantité d'eau bien plus importante que les HEC avant d'observer une "transition solide-liquide". Cette tendance est conforme aux résultats de rhéologie précédents indiquant une capacité plus importantes des MHEC-MHPC à former des structures associatives.

Tableau 18 : Rapport massique eau sur polymère pour obtenir une "transition solide-liquide"

Éther de cellulose	MHPC U2	MHPC P1	HEC N7	HEC H1	HEC N1
eau/polymère	25	25	7,5	5	2,5

La capacité des éthers de cellulose à former des réseaux polymères (comme des films ou des gels) dans la matrice minérale est extrêmement variable suivant la molécule introduite. En outre, les valeurs de rétention d'eau sont d'autant plus élevées que les polymères sont susceptibles de former des structures associatives (car le rapport eau sur polymère pour observer la "transition liquide-solide" est plus important). Or ces structures polymères sont reconnues comme étant des barrières de diffusion vis-à-vis de l'eau, capables de ralentir considérablement les transferts hydriques. La propension des éthers de cellulose à créer des réseaux polymères dans le mortier à l'état frais représente une hypothèse intéressante et crédible pour expliquer le phénomène de rétention d'eau.

La présence des films de polymère dans le mortier au jeune âge a déjà été mise en évidence [Jenni et al., 2005] (*figure 117*). L'ajout d'éther de cellulose augmente significativement la quantité d'air entraîné dans le mortier frais, et l'adjuvant cellulosique semble avoir une grande affinité pour l'interface eau-air. En effet, Jenni a montré sur une molécule que l'interface entre les bulles d'air et la matrice minérale était riche en éther de cellulose. La filmification des éthers de cellulose autour des bulles d'air procure ainsi un effet stabilisateur important sur le réseau poreux se formant durant le malaxage du mortier. Mais ce comportement observé par Jenni pour un type de MHEC, est-il généralisable quelles que soient les molécules d'éthers de cellulose ? Pour ce faire, l'observation des structures de polymère pour différents éthers de cellulose a été entreprise.

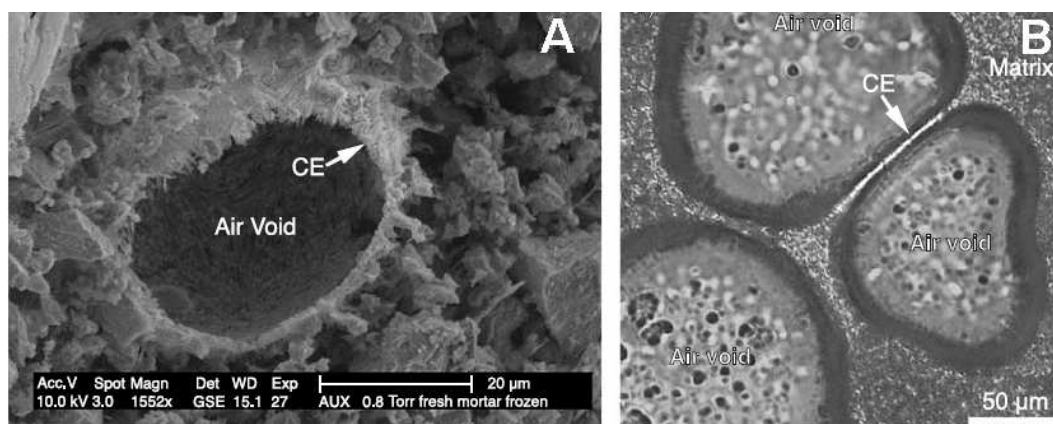


Figure 117 : Surface de fracture d'un mortier frais plongé dans l'azote liquide (A) et mélange frais de filler eau et polymère observé par microscopie polarisée (B) [Jenni et al., 2005]

La synthèse d'éthers de cellulose marqués avec des molécules fluorescentes a été réalisée (cf. Annexe A.IV.2). Une matrice minérale modèle, à savoir du filler calcaire hydraté contenant 0,5 % d'éther de cellulose, a permis de mettre en évidence des réseaux polymères dans cette matrice minérale (*figure 118*). Sur les clichés de microscopie, réalisés avec une source lumineuse permettant d'exciter les marqueurs fluorescents, les structures polymères apparaissent en blanc et la matrice minérale en noir. Très nettement, des réseaux de polymère sont observés autour de bulles d'air de diamètre compris entre 100 et 200 μm .

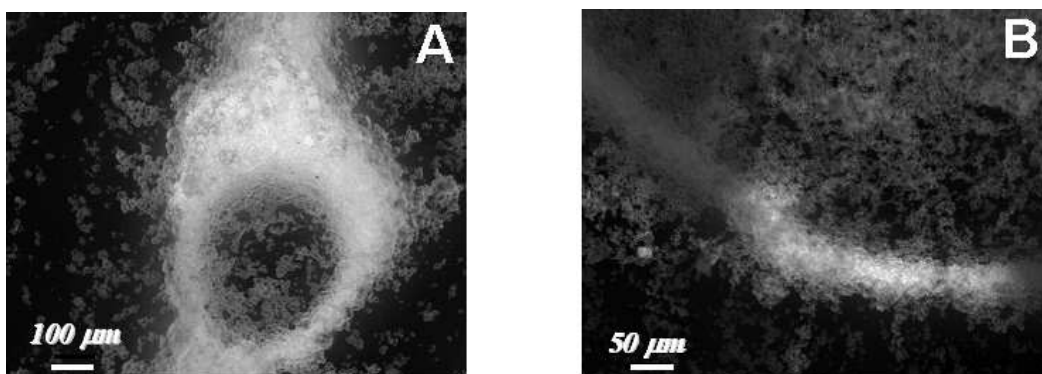


Figure 118 : Observation par microscopie avec brûleur à vapeur de mercure, d'un échantillon de filler hydraté contenant 0,5 % massique d'éther de cellulose U2 marqué avec du FITC

L'observation de solution contenant 1 % d'éther de cellulose a été réalisée par microscopie à lumière polarisée. Des films d'éther de cellulose (en bleu) sont clairement mis en évidence (*figure 119*). Par conséquent, nos résultats concordent assez bien avec les conclusions émises par Jenni. Des structures de polymère (de type film ou gel) sont indéniablement présentes dans les structures minérales dès la fin du malaxage et apparaissent préférentiellement à l'interface eau-air. L'aspect barrière de diffusion des réseaux de polymères peut donc éventuellement jouer un rôle dans le phénomène de rétention d'eau.

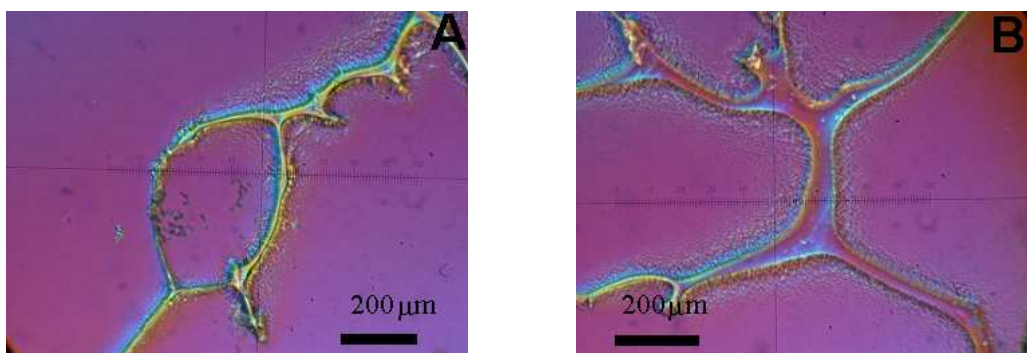


Figure 119 : Observation d'une solution à 1 % massique de U2 par microscopie à lumière polarisée

VI.E Transferts hydriques à l'état durci

VI.E.1 Absorption d'eau par capillarité

Lorsqu'un matériau poreux est en contact avec une phase liquide, celle-ci pénètre dans les pores. La capacité d'absorption d'eau par le corps poreux résulte des caractéristiques géométrique du réseau poreux et de la mouillabilité du solide par l'eau. L'équilibre des tensions superficielles engendre la formation d'interfaces courbes entre la phase mouillante qui envahit le solide poreux et la phase gazeuse (l'air humide). À partir de la loi de Laplace, la pression capillaire P_c est exprimée en fonction de la tension superficielle σ , du rayon du pore cylindrique r , et de l'angle de mouillage α (équation 15 a). La succion en hauteur d'eau est alors définie par l'équation 15 b, avec g l'accélération de la pesanteur et ρ la masse volumique du liquide.

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad P_c &= \frac{-2 \sigma \cos \alpha}{r} \\ \text{(b)} \quad h &= \frac{-P_c}{\rho g} \end{aligned}$$

Equation 15 : Expression de la pression capillaire et de la succion pour un pore cylindrique

Le principe de ce test est décrit précédemment (cf. paragraphe II.F.3). Les essais sont réalisés sur des pâtes de ciment adjuvanté ($E/C = 0,4$ et $P/C = 0,5$ %) et non sur des mortiers. En effet, nous travaillons à teneur en eau constante pour avoir la variation d'un seul paramètre entre deux formulations : la chimie de l'éther de cellulose. Ainsi, des différences de maniabilité rendent l'utilisation des formulations de mortiers peu judicieuse, au regard des phénomènes de ségrégation et de ressuage observés (cf. paragraphe VI.C.2). Les coefficients d'absorption (*figure 120 A*) permettent d'établir trois comportements :

- ▷ une forte absorption d'eau par capillarité pour les pâtes de ciment sans éther de cellulose ou adjuvanté avec les HEC N1 et N7,
- ▷ une absorption d'eau par capillarité intermédiaire pour les pâtes de ciment adjuvanté avec le HEC H1 et le MHPC U2,
- ▷ une très faible absorption d'eau par capillarité pour les pâtes de ciment adjuvanté avec le MHPC P1.

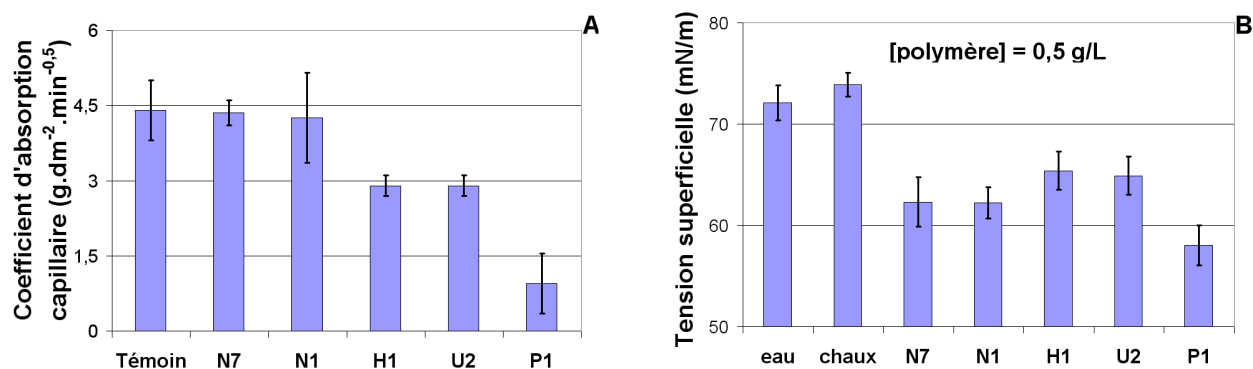


Figure 120 : Impact des éthers de cellulose sur l'absorption d'eau par capillarité des pâtes de ciment à l'état durci (A), et mesure de tension superficielle de solution d'éther de cellulose (B)

Pour les enduits monocouches commerciaux, la diffusion par capillarité de l'eau liquide est de l'ordre de $1,5 \text{ g.dm}^{-2}.\text{min}^{-0,5}$. Mais pour les enduits formulés, la faible diffusion capillaire est imputable aux hydrofuges, qui modifient les caractéristiques physiques de capillarité (angle de mouillage et tension superficielle). Mais les éthers de cellulose sont faiblement tensioactifs (*figure 120 B*), car une baisse de la tension superficielle de 10 mN.m^{-1} est mesurée (cf. Annexe A.VI). L'eau envahissant le matériau cimentaire peut donc dissoudre une partie de l'adjuvant présent dans la structure. Ainsi, une baisse de la tension superficielle du liquide, de la pression capillaire et de l'absorption d'eau par capillarité est possible. Toutefois, alors que la diminution de la tension superficielle s'avère identique pour les différents adjuvants (*figure 120 B*), la diffusion de l'eau par capillarité est très différente en fonction de la molécule introduite (*figure 120 A*). Il ne semble donc pas que l'aspect tensioactif des éthers de cellulose soit un paramètre pertinent à prendre en compte.

La pression capillaire est également très dépendante de la géométrie du pore. Ainsi, les hauteurs d'eau déterminées par la théorie capillaire ne sont jamais observées dans la réalité, du fait des ruptures capillaires (rayons de pore variables, bulles jouant le rôle de réservoir). La modification des capacités d'absorption induite par les éthers de cellulose pourrait donc être provoquée par une modification du réseau poreux.

Les éthers de cellulose entraînent une diminution de la capacité d'absorption d'eau par capillarité des matériaux cimentaires durcis. Une hypothèse crédible pour expliquer ce comportement est une modification du réseau poreux plus ou moins marquée suivant l'éther de cellulose introduit.

VI.E.2 Perméabilité à l'eau liquide et à la vapeur d'eau

Les protocoles et les conditions opératoires utilisés pour déterminer les coefficients de perméabilité à la vapeur et à l'eau liquide ont déjà été décrits (cf. paragraphe II.F.4). Les essais de perméabilité à la vapeur et à l'eau liquide sont réalisés sur des pâtes de ciment adjuvanté ($E/c = 0,4$ et $P/c = 0,5 \%$) et non sur des mortiers pour les mêmes raisons que celles évoquées lors de l'étude de l'absorption d'eau par capillarité.

Les essais de perméabilité à l'eau liquide et à la vapeur d'eau (*figure 121 A et B*) mettent en évidence plusieurs comportements :

- ▷ une forte perméabilité à l'eau liquide et une faible perméabilité à la vapeur d'eau pour les pâtes de ciment sans éther de cellulose,
- ▷ une perméabilité à l'eau liquide et à la vapeur d'eau assez élevée pour les pâtes de ciment adjuvanté avec le HEC H1,
- ▷ une perméabilité à l'eau liquide et à la vapeur d'eau intermédiaire pour les pâtes de ciment adjuvanté avec le MHPC U2,
- ▷ une faible perméabilité à l'eau liquide et une perméabilité à la vapeur d'eau intermédiaire pour les pâtes de ciment adjuvanté avec le MHPC P1.

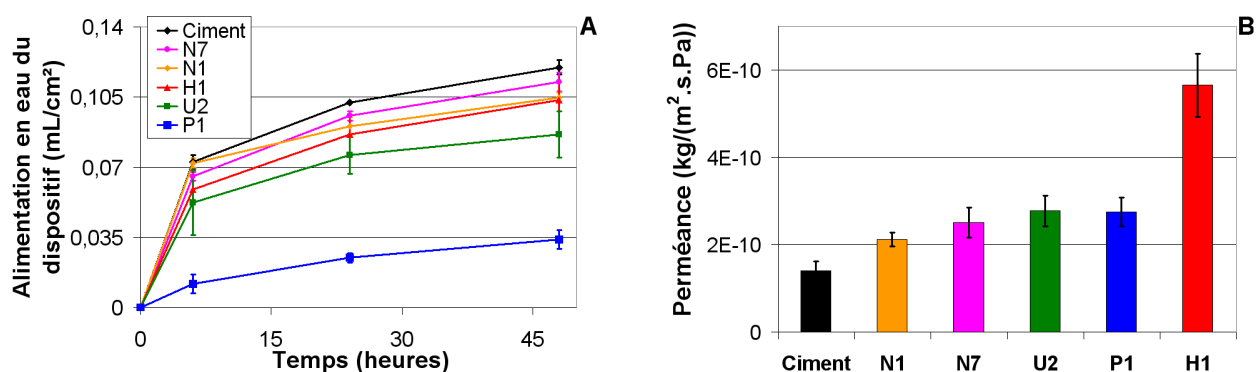


Figure 121 : Impact des éthers de cellulose sur la perméabilité à l'eau liquide (A), et la perméabilité à la vapeur d'eau (B)

Les éthers de cellulose peuvent procurer à un matériau cimentaire durci une faible perméabilité à l'eau liquide et une forte perméabilité à la vapeur d'eau. L'hypothèse *a priori* la plus sérieuse pour expliquer ce comportement est la formation d'un réseau poreux spécifique.

VI.F Modification de l'organisation du réseau poreux

VI.F.1 *Impact du réseau poreux sur les transferts hydriques*

L'éther de cellulose stabilise le réseau de bulles d'air formé durant le malaxage en générant des structures polymères à l'interface eau-air (cf. paragraphe VI.D.2). L'étude de la variation du réseau poreux en fonction de l'éther de cellulose introduit apparaît un moyen indirect pour mettre en évidence la présence de réseaux polymères dans les mortiers. En outre, la caractérisation du réseau poreux peut permettre de mieux comprendre les propriétés de transferts hydriques dans les matériaux cimentaires adjuvantés.

La détermination de la structure poreuse d'un matériau cimentaire induit par un éther de cellulose a été peu étudiée. Les seules données à ce sujet ont été établies pour une seule molécule, dont la structure chimique n'a pas été communiquée [Malatrait, 1992]. Pour des conditions de cure identiques, Malatrait a observé que la densité apparente d'un mortier durci formulé avec un éther de cellulose est plus faible que la densité d'un mortier dépourvu d'adjuvant. L'éther cellulosique choisi provoque une augmentation de 50 % de la porosité totale. En outre, une population de pores autour de $1\ \mu\text{m}$ est mise en évidence. Des observations microscopiques dévoilent l'existence d'une multitude de bulles sphériques régulières de l'ordre de $100\ \mu\text{m}$ (expliquant l'augmentation de la porosité totale). Les grosses bulles, régulièrement réparties, ne sont accessibles que par une porosité de l'ordre du micron et ne sont donc pas détectées au porosimètre à intrusion de mercure.

Ces résultats ont permis d'établir une hypothèse entre les transferts hydriques et la structure poreuse du mortier durci. La modification du réseau poreux du matériau se traduit par une action sur les transferts d'eau liquide au travers des lois de capillarité, mais également des lois d'absorption et de condensation capillaire. Lorsque le milieu poreux est saturé en eau, la présence d'une porosité plus fine ralentit le transfert de la phase liquide suivant les lois d'écoulement d'un fluide visqueux (d'autant plus que l'éther cellulosique augmente considérablement la viscosité de la solution interstitielle). Lorsque le milieu poreux est partiellement rempli d'eau, de gros espaces poreux non saturés isolent les poches de liquide et condamnent le transfert à s'effectuer également par diffusion de vapeur (ralentissant ainsi le transfert de l'eau).

Cette porosité permet également d'améliorer le transfert de la vapeur d'eau car la présence d'eau liquide dans les petits canaux reliant les bulles accélèrent la diffusion par un processus de condensation-évaporation. Ainsi, la porosité optimale pour que l'enduit assure une imperméabilité à l'eau liquide et une perméabilité à la vapeur d'eau serait une succession d'espaces poreux sphériques de grandes dimensions reliés par une porosité de dimension comprise entre 100 \AA et $1 \text{ }\mu\text{m}$. Le résultat obtenu par simple ajout d'éther de cellulose lors de la formulation d'un mortier correspond apparemment bien à ce "portrait-robot" d'après Malatrait (*figure 122*).

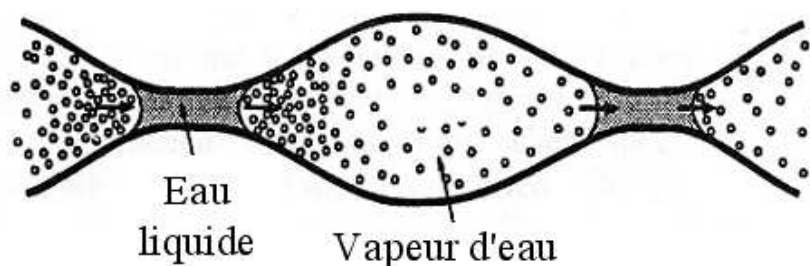


Figure 122 : Pores non saturés en eau d'un mortier avec éther de cellulose : les bulles de $100 \text{ }\mu\text{m}$ jouent le rôle de court-circuit qui impose le transfert de l'eau liquide par un régime mixte de flux capillaire et de diffusion de vapeur d'eau [Malatrait, 1992]

VI.F.2 Caractéristiques du réseau poreux à l'état durci

Les conclusions du travail de Malatrait, très pertinentes au demeurant, ne sont établies que pour une seule molécule d'éther de cellulose, dont la structure chimique n'est pas connue. Or, nous avons montré que les caractéristiques des transferts hydriques sont très différentes suivant le type d'éther de cellulose introduit. Ainsi, il apparaît plausible de considérer l'existence d'un lien étroit entre le réseau poreux et la nature chimique de l'éther de cellulose. Pour vérifier cette hypothèse, l'organisation du réseau poreux à l'état durci pour différentes molécules parfaitement définies est examinée. Les résultats obtenus par porosimétrie par intrusion de mercure (*figure 123*) et par mesure de densité apparente (*tableau 19*) sont cohérents avec les résultats de Malatrait. Les éthers de cellulose peuvent induire un réseau poreux important. Mais l'originalité de nos résultats est de mettre en exergue l'influence significative de la nature chimique de l'éther de cellulose. En particulier, de grandes différences de structure poreuse sont constatées entre les mortiers adjuvés avec des adjuvants HEC et MHPC.

Ainsi, globalement deux comportements distincts sont observés :

- ▷ Pour les MHPC (notés U2 et P1), le volume poreux induit est très important.
- ▷ Pour les HEC N1 et N7, le faible volume poreux total est comparable au témoin non adjuvanté. Pour H1, la densité apparente indique un volume poreux plus important par rapport aux mesures de porosimétrie par intrusion de mercure (problème d'échantillonnage?)

Tableau 19 : Densité apparente des matériaux cimentaires en fonction de l'éther de cellulose introduit (teneur en eau constante) avec stockage des éprouvettes 14 jours à 100 % HR et 20 °C

Formulation	témoin	HEC N1	HEC N7	HEC H1	MHPC U2	MHPC P1
Densité apparente ($\pm 0,01$) pâte de ciment ($E/C = 0,4$)	1,92	1,91	1,85	1,83	1,62	1,45
Densité apparente ($\pm 0,01$) mortier CEReM	1,95	1,97	1,93	1,61	1,47	1,34

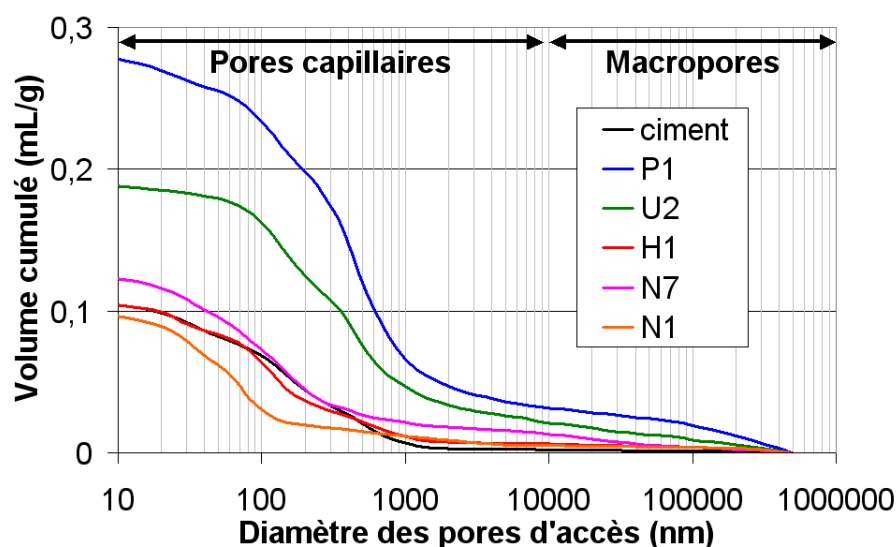


Figure 123 : Porosimétrie par intrusion de mercure des pâtes de ciment à l'état durci (avec un rapport massique eau sur ciment de 0,4 et un rapport polymère sur ciment de 0,5 %)

L'influence de la nature chimique de l'éther de cellulose, modifiant la propension des molécules à former des réseaux associatifs et des films dans la matrice minérale, est également un paramètre clef pour le réseau poreux.

Les résultats de porosimétrie mercure ou de densité apparente sont insuffisants pour caractériser et décrire précisément la structure poreuse induite par l'éther de cellulose. Par conséquent, le réseau des macropores contenu dans les pâtes de ciment adjuvanté avec un éther de cellulose est examiné par analyse d'images 2D. Pour ce faire, des éprouvettes de dimensions $4 \times 4 \times 16$ cm ont été réalisées avec un démoulage à 24 heures puis 14 jours de cure à 20 °C et 100 % d'humidité relative. Les conditions opératoires choisies sont un rapport massique eau sur ciment de 0,4 et un rapport massique polymère sur ciment de 0,5 %. Dans les barreaux de dimension $4 \times 4 \times 16$ cm, 16 échantillons de taille $4 \times 4 \times 1$ cm sont ensuite découpés. Des clichés dans le plan de coupe des 16 échantillons sont alors réalisés à l'aide d'une caméra CCD. Plus précisément, 9 clichés sont effectués pour chaque plan de coupe, 3 clichés sur la partie haute de l'échantillon, 3 au milieu et 3 en bas (*figure 124*).

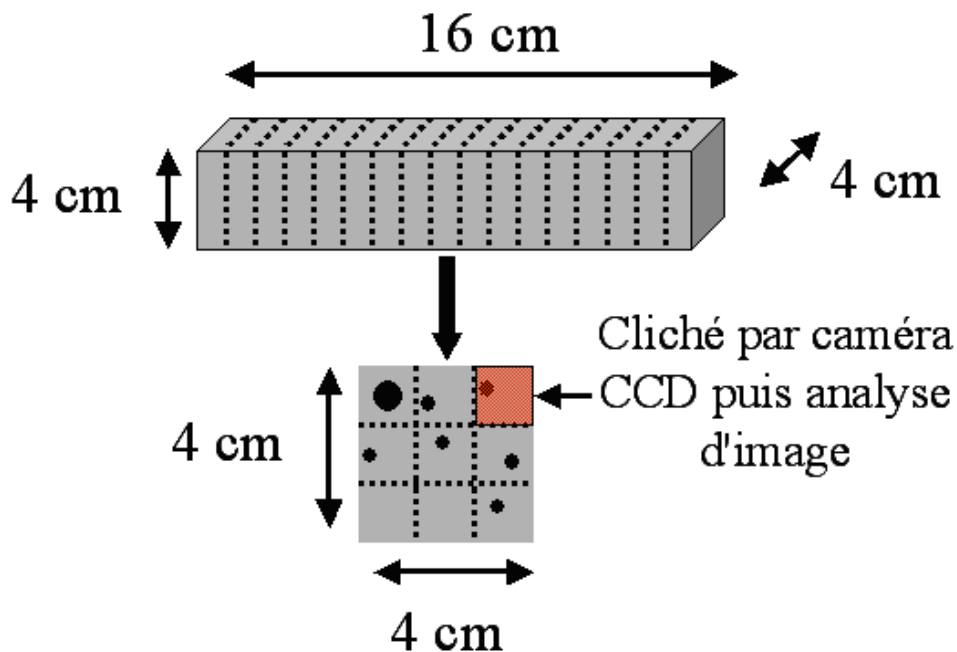


Figure 124 : Analyse d'images 2D des macropores d'une pâte de ciment à l'état durci

Les images obtenues sont alors traitées avec le logiciel de traitement d'images Aphelion[®] (cf. Annexe E.I). Les images sont d'abord seuillées, de manière à obtenir des informations sur la surface 2D des bulles d'air contenues dans le plan de coupe. Une fois la surface 2D de tous les espaces vides mesurée (en blanc sur la *figure 125*), il est aisé de calculer une distribution de tailles des aires blanches en nombre, en surface ou en volume. La résolution des images 2D est de 23,8 microns (1 pixel = 23,8 μ m).

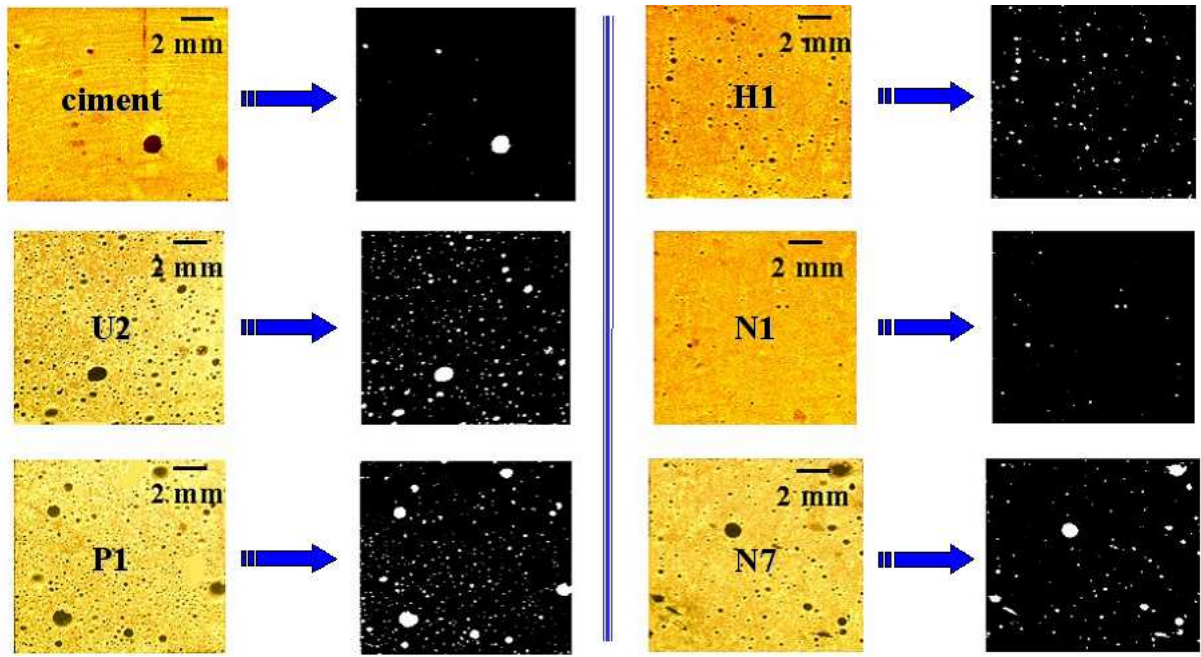


Figure 125 : Plans de coupe et traitement d'images des pâtes de ciment à l'état durci

Les répartitions en taille et en volume des macropores sont ainsi calculées. Concernant la porosité totale induite par chaque éther de cellulose sur la pâte de ciment, les résultats établis par analyse d'images 2D sont assez cohérents avec les analyses issues de la porosimétrie par intrusion de mercure (*figure 126 A*). Trois comportements distincts sont observés : une forte porosité totale pour les matériaux cimentaires durcis formulés avec les MHPC P1 et U2, une porosité relativement faible pour ceux formulés avec N7, et enfin une porosité identique au matériau témoin sans adjuvant pour les molécules N1 et H1. En outre, l'analyse d'images montre l'existence d'un réseau de bulles sphériques dont le diamètre est typiquement compris entre 30 et 200 microns (*figure 126 B*).

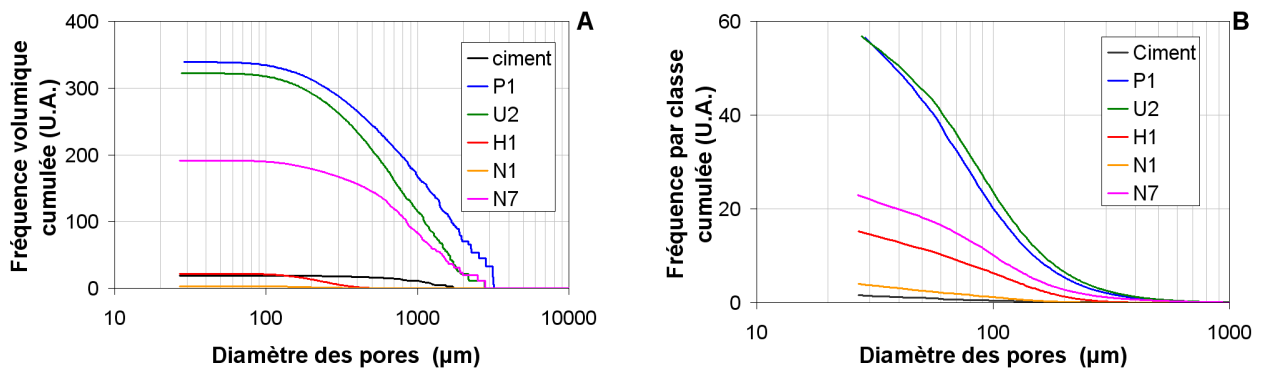


Figure 126 : Analyse d'images 2D sur pâte de ciment à l'état durci : fréquence volumique cumulée (A) et fréquence par classe cumulée (B) en fonction du diamètre des pores

VI.F.3 *Apport de la microtomographie X pour la caractérisation du réseau poreux à l'état frais et durci*

Grâce au soutien technique, humain et financier de la FédéRAMS (Fédération CNRS 2145 "Matériaux de Structure et Propriétés d'Usage"), de la microtomographie X a été réalisée sur la ligne de lumière ID 19 de l'ESRF. Cette étude de la microstructure des pâtes de ciment est une oeuvre collective qui matérialise une collaboration entre différents partenaires : l'ESRF, le laboratoire GEMPPM de l'INSA de Lyon, le laboratoire TSI de l'Université Jean Monnet, et bien entendu le centre SPIN de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.

La tomographie X permet d'obtenir des images tridimensionnelles dévoilant les caractéristiques de la microstructure du matériau (cf. Annexe E.II). Une campagne de microtomographie X à acquisition rapide sur des pâtes de ciment à l'état frais, et de tomographie X à haute résolution des pâtes de ciment à l'état durci a été entreprise. L'utilisation de la source synchrotron de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) a permis d'atteindre une résolution de $0,7 \mu\text{m}$ pour des échantillons cylindriques de pâte de ciment à l'état durci, et de $2,8 \mu\text{m}$ pour les échantillons de ciment frais. Le diamètre des échantillons cylindriques utilisés est de $1,5 \text{ mm}$ pour les échantillons durcis, et de $2,6 \text{ mm}$ pour les échantillons frais.

Les clichés réalisés sur des pâtes de ciment à l'état durci (agées d'une semaine), montre que l'éther de cellulose est susceptible d'engendrer un réseau poreux spécifique (*figure 127*). En effet, des pores sphériques, dont le diamètre est généralement compris entre 50 et 250 microns, sont très clairement observés. Globalement, les tendances concernant l'impact des éthers de cellulose sur le réseau poreux sont en parfaite cohérence avec les résultats obtenus avec l'analyse d'image 2D (cf. paragraphe VI.F.2). En particulier, les MHPC U2 et H1 induisent un volume poreux plus important comparativement aux différents HEC testés. Grâce au concours de plusieurs partenaires, l'application d'un outil d'analyse morphologique 3D permettra d'obtenir prochainement des données très précises sur les caractéristiques du réseau poreux induit par les éthers de cellulose : telles que la forme, la taille, la connectivité et la répartition des pores (cf. les détails sur les outils d'analyse d'images en Annexe E.III).

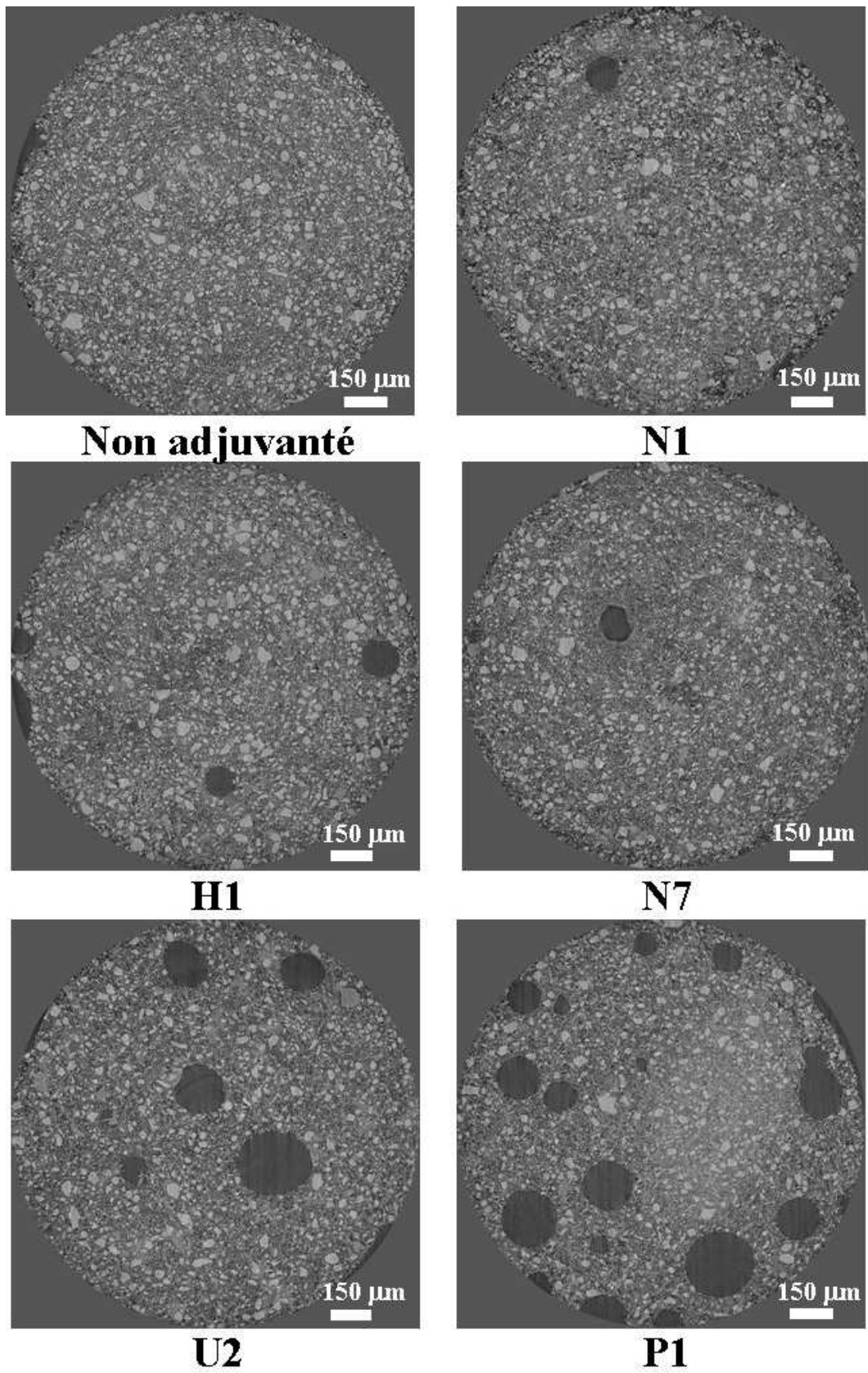


Figure 127 : Microstructure des pâtes de ciment adjuvanté à l'état durci avec un L/s de 0,4 et un P/C de 0,5 %. Vues 2D réalisées par microtomographie X avec une résolution de $0,7 \mu m$

Pour évaluer l'impact du réseau poreux, sur les propriétés hydriques des matériaux cimentaires frais, la détermination de l'organisation du réseau poreux juste après le malaxage a été également entreprise. Une telle étude nécessite des moyens d'acquisition rapide pour suivre la structuration et la formation du réseau poreux durant les premières minutes d'hydratation. Pour ce faire, de la microtomographie par rayonnement synchrotron à acquisition rapide est réalisée [Boller et al., 2006]. Le principe de cette technique ainsi que les paramètres expérimentaux sont rappelés en Annexe E.II.

Une forte influence des éthers de cellulose sur la porosité à l'état frais est observée (cf. figures 156, 157, 158, 159 et 160 en Annexe E.III). Juste après le malaxage, les éthers de cellulose peuvent former un réseau poreux important dans la matrice cimentaire. Les MHPC induisent un volume poreux plus important comparativement aux molécules de type HEC. Mais l'originalité de ces clichés est de pouvoir suivre l'évolution du réseau poreux au cours du temps. Sans éther de cellulose, les quelques bulles d'air observées coalescent assez rapidement (figure 128). Par contre, en présence de polymère, l'organisation du réseau poreux est différente. Le réseau de bulles d'air est stabilisé, probablement grâce à la formation de film à l'interface eau-air (figure 129).

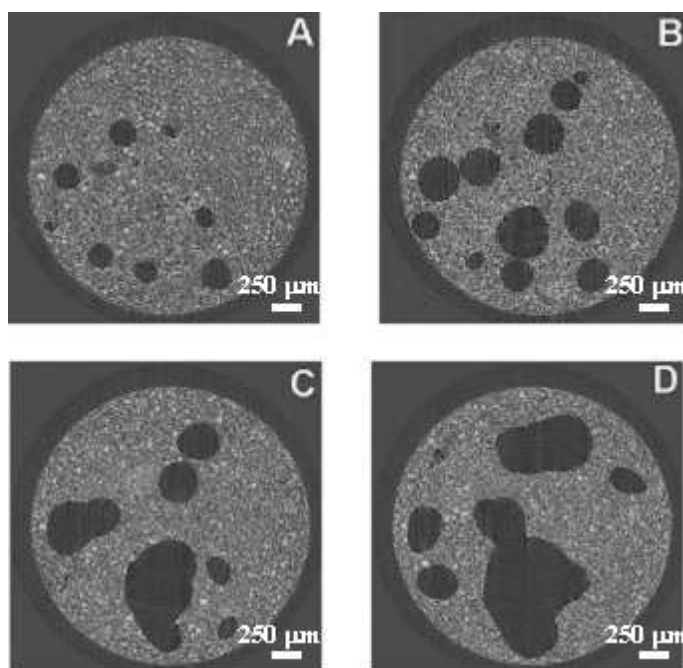


Figure 128 : Evolution de la microstructure d'une pâte de ciment non adjuvanté (L/s de 0,5 et un P/C de 0,5 %). Vues 2D d'un même endroit de l'échantillon avec une résolution de $2,8 \mu\text{m}$ à 16 min (A), 26 min (B), 35 min (C) et 50 min d'hydratation (D)

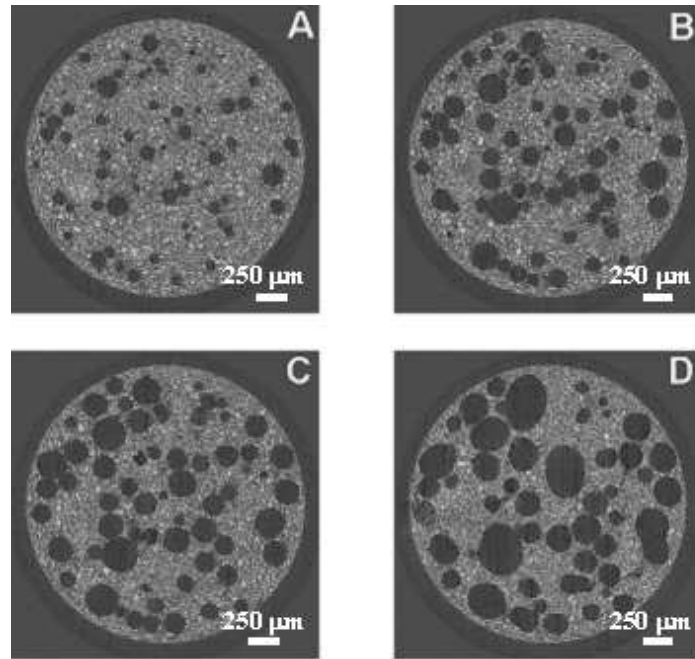


Figure 129 : Evolution de la microstructure d'une pâte de ciment adjuvanté avec U2 (L/s de 0,5 et un P/C de 0,5 %). Vues 2D d'un même endroit de l'échantillon avec une résolution de $2,8 \mu m$ à 16 min (A), 26 min (B), 35 min (C) et 50 min d'hydratation (D)

VI.F.4 *Relation entre microstructure et transferts hydriques*

La caractérisation du réseau poreux des matériaux cimentaires frais et durcis indiquent que l'éther de cellulose est capable d'induire une succession d'espaces poreux sphériques de dimension bien supérieure au micron, certainement reliés par une porosité inférieure au micron. En outre, plus l'éther de cellulose présente une forte capacité à engendrer ce réseau poreux spécifique (*figure 126*), plus le matériau cimentaire présente :

- ▷ une faible diffusion de l'eau par capillarité (*figure 120 A*),
- ▷ une faible perméabilité à l'eau liquide (*figure 121 A*),
- ▷ une forte perméabilité à la vapeur d'eau (*figure 121 B*).

Ces résultats sont plutôt cohérents avec les hypothèses et interprétations proposées par Malatrait à partir d'une seule molécule d'éther de cellulose (cf. paragraphe VI.F.1). Indéniablement, la modification de la porosité par l'éther de cellulose joue un rôle considérable sur les transferts hydriques. L'enduit assure d'autant mieux ses fonctions de transferts (imperméabilité à l'eau liquide et perméabilité à la vapeur d'eau) que la porosité présente une succession d'espaces poreux sphériques de grande dimension (*figure 122*).

VI.G Conclusions et discussion

Au cours de cette étude exploratoire, deux paramètres clefs sont apparus. Tout d'abord, les réseaux associatifs formés par les éthers de cellulose semblent jouer un rôle non négligeable dans les propriétés de rétention d'eau conférées par ces adjuvants. Par ailleurs, le réseau poreux très particulier induit par les éthers de cellulose s'avère un bon candidat pour expliquer les modifications de transferts hydriques à l'état durci (absorption capillaire, perméabilité à l'eau liquide et à la vapeur d'eau).

✓ Impact des structures associatives sur la rétention d'eau :

Lors de la formation des structures associatives, les éthers de celluloses présentent trois modes d'action distincts :

- ▷ L'adsorption : les molécules d'eau adhèrent aux longues chaînes de polymère et fixent une partie de l'eau disponible dans le système. Toutefois, l'impact de cette adsorption d'eau sur les propriétés de rétention d'eau des mortiers semble négligeable au regard de la faible quantité d'eau "liée" que nous avons quantifiée.
- ▷ L'association : Des forces d'attraction entre les molécules adjacentes de polymère apparaissent, réduisant la mobilité de l'eau du système et augmentant sensiblement la viscosité. Cet effet épaississant des éthers de cellulose a été observé par les mesures de viscosité et de seuil d'écoulement des matériaux cimentaires frais.
- ▷ L'entrelacement : Pour une grande concentration en éther de cellulose et un faible cisaillement lors du malaxage, un entrelacement des chaînes de polymères peut induire la formation d'un réseau de polymère dans la structure minérale. Nous avons montré que ces réseaux de polymère sont principalement présents au niveau des interfaces eau-air et contribuent à une modification importante de l'organisation du réseau poreux en stabilisant les bulles d'air.

Des paramètres intéressants, qui pourraient contribuer aux excellentes propriétés de rétention d'eau, ont été mis en évidence. En particulier, la rétention d'eau est d'autant plus élevée que l'éther de cellulose introduit dans le mortier présente une importante capacité à former des structures associatives.

Les propriétés rhéologiques des mortiers frais, découlant de la formation des structures associatives, contribuent à améliorer la rétention d'eau. Cependant, des mortiers très "fluides" présentent un comportement rhéologique proche du mortier non adjuvanté, alors que leur capacité de rétention d'eau est assez élevée (85 %). Par conséquent, d'autres facteurs doivent intervenir pour augmenter la capacité de rétention d'eau des mortiers adjuvantés. La présence d'un réseau poreux spécifique pour les matériaux cimentaires frais a été mise en évidence. Il conviendrait maintenant d'en évaluer l'impact sur la rétention d'eau. L'influence d'autres paramètres comme la pression osmotique ou l'aspect barrière de diffusion des réseaux polymères devrait également être examinés. Enfin, d'autres polysaccharides de structure chimique assez proche des éthers de celluloses n'induisent pas d'excellentes propriétés de rétention d'eau [Peschard, 2003]. Ainsi, une étude comparative entre des mortiers formulés avec des éthers de cellulose, ou avec d'autres polysaccharides (comme des éthers d'amidon, des amidons ou des amidons modifiés) permettrait certainement d'isoler des paramètres pertinents. En outre, il serait alors possible d'aborder la problématique de la substitution partielle des éthers de cellulose, par d'autres polysaccharides moins onéreux, dans de bonnes conditions.

✓ Impact du réseau poreux sur les transferts hydriques à l'état durci :

Les caractéristiques des transferts hydriques sont fortement dépendantes de la nature chimique de l'éther de cellulose introduit. Les résultats montrent que l'éther de cellulose augmente la perméabilité à la vapeur d'eau et diminue l'absorption capillaire ainsi que la perméabilité à l'eau liquide. Or, les éthers de cellulose ont la particularité d'avoir une grande affinité pour l'interface eau-air. En formant des films de polymère au niveau des bulles d'air, l'éther de cellulose stabilise le réseau poreux lors du malaxage. La formation de ces films de polymère est fortement dépendante de la nature chimique de la molécule. Ainsi, si l'affinité de l'éther de cellulose pour l'interface eau-air, et sa propension à former une structure de polymère est suffisante, un réseau poreux bien spécifique est identifié. Ce réseau est constitué de grosses bulles de diamètre compris entre 50 et 200 μm reliées entre elles par des canaux de l'ordre du micron. Conformément aux hypothèses émises par Malatrait (cf. paragraphe VI.F.1), les variations des propriétés hydriques observées à l'état durci semblent provenir de la plus ou moins grande capacité des adjuvants à former ce réseau poreux spécifique.

Conclusion générale

Les éthers de cellulose sont systématiquement introduits dans les formulations des mortiers industriels. Les effets macroscopiques de ces adjuvants sur la réaction d'hydratation sont parfaitement connus, mais ils n'en restent pas moins inexpliqués. En effet, alors que l'éther de cellulose confère une bonne maniabilité et d'excellentes propriétés de rétention d'eau au mortier, des retards de prise plus ou moins bien maîtrisés interviennent. Ce projet a été initié afin d'accroître notre compréhension des interactions organo-minérales intervenant dans les mortiers. Pour ce faire, le mode d'action de l'éther de cellulose sur la cinétique d'hydratation du ciment a été partiellement élucidé en examinant successivement :

✓ L'impact des paramètres de structure sur la cinétique d'hydratation

La réalisation d'une étude cinétique a permis de révéler les paramètres moléculaires prépondérants dans l'interaction. Son principe est de mettre en évidence l'impact de chaque paramètre moléculaire sur la précipitation de la portlandite. À cette intention, des mesures conductimétriques dans une solution d'hydroxyde de calcium ont été réalisées. Pour les larges panels d'éthers de cellulose étudiés, l'étude cinétique montre une influence négligeable de la masse moléculaire comparativement à l'importance des différents degrés de substitution. Des synthèses de ce chapitre sur l'impact des paramètres moléculaires des MHEC-MHPC et des HEC sur la cinétique d'hydratation du ciment ont fait l'objet de publications [Pourchez et al., 2006b,c]. Mais la connaissance de ces paramètres clés reste insuffisante pour définir de manière rigoureuse et indiscutable un mécanisme d'interaction. Ainsi, la méthodologie adoptée consiste à étudier de manière systématique les paramètres potentiellement influents sur la cinétique d'hydratation.

✓ *La stabilité des éthers de cellulose en milieu alcalin*

Le ciment est un milieu alcalin agressif, susceptible de dégrader les éthers de cellulose. La quantification des produits de dégradation revêt une importance particulière, car des études antérieures portant sur la dégradation des polysaccharides ont permis l'identification de carboxylates. Or, il est reconnu que les carboxylates sont capables de générer des retards d'hydratation conséquents, notamment en se complexant avec les ions calcium de la solution interstitielle. Nos résultats montrent indubitablement que les éthers de cellulose sont très stables en milieu alcalin. Leur capacité à complexer les ions calcium est également très faible. En utilisant la précipitation de la portlandite comme point de repère, il apparaît que l'hypothèse d'une dégradation importante des éthers de cellulose n'est pas pertinente pour expliquer les retards significatifs sur la précipitation de la portlandite. Une synthèse de ces résultats sur l'impact de la dégradation des adjuvants sur la cinétique d'hydratation du ciment a fait l'objet d'une publication [Pourchez et al., 2006a].

✓ *L'influence des éthers de cellulose sur la dissolution des phases anhydres ainsi que sur la germination-croissance des hydrates*

L'ensemble de nos résultats expérimentaux indique que les éthers de cellulose ont une faible influence sur l'étape de dissolution pure intervenant lors de l'hydratation des différentes phases cimentaires anhydres. La précipitation de l'ettringite est également peu affectée par le polymère. Au contraire, les adjuvants présentent un effet inhibiteur important sur la germination-croissance de certains hydrates comme les hydroaluminates de calcium, l'hydrosilicate de calcium, la portlandite. En outre, l'inhibition de la formation des phases hydratées est d'autant plus conséquente que l'adsorption des adjuvants sur ces phases hydratées est importante. Cette adsorption provoque de nombreuses modifications du processus d'hydratation, comme la diminution de la quantité de germes initiaux, un changement de mode de croissance des C-S-H et plus généralement le besoin d'une force motrice plus importante pour initier la précipitation des hydrates (qui se traduit par une sursaturation maximale plus élevée). Le scénario d'interaction proposé donne une place prédominante aux phénomènes d'adsorption par liaison hydrogène sur des sites spécifiques des surfaces minérales. Cette hypothèse est d'ailleurs cohérente avec les tendances observées pour l'influence des paramètres moléculaires sur la cinétique d'hydratation du ciment.

L'impact de l'éther de cellulose sur le phénomène de rétention d'eau et les propriétés hydriques à l'état durci sont également d'un grand intérêt. Ces problématiques ont nécessité l'exploration d'un vaste champ d'étude dont la caractérisation des transferts hydriques à l'état frais et durci, la microstructure, la caractérisation des réseaux de polymère dans la matrice minérale et les propriétés rhéologiques. Finalement, certains facteurs clés semblent avoir été identifiés et la crédibilité de différents scénarii d'interaction est discutée.

✓ *Impact des éthers de cellulose sur la rétention d'eau*

Les valeurs de rétention d'eau des mortiers adjuvantés sont d'autant plus élevées, que la capacité des éthers de cellulose à former des structures associatives est importante. Les propriétés rhéologiques des mortiers frais, découlant de la formation de ces structures associatives, contribuent à augmenter la capacité de rétention d'eau. Néanmoins, les propriétés rhéologiques ne permettent pas d'expliquer le comportement en matière de rétention d'eau des mortiers adjuvantés très "fluides". En outre, d'autres polysaccharides qui confèrent un comportement rhéologique comparable aux éthers de cellulose n'induisent pas pour autant d'excellentes propriétés de rétention d'eau. Par conséquent, d'autres facteurs doivent certainement intervenir pour augmenter la capacité de rétention d'eau. L'impact de la microstructure du mortier à l'état frais, les phénomènes de pression osmotique ou l'aspect barrière de diffusion des structures polymères représentent des hypothèses qu'il serait nécessaire d'examiner pour obtenir une vue plus globale du phénomène de rétention d'eau.

✓ *Impact des éthers de cellulose sur les transferts hydriques à l'état durci*

Les éthers de cellulose ont un impact important sur les transferts hydriques des matériaux cimentaires durcis. Mais cette influence de l'éther de cellulose est fortement dépendante de la nature chimique de l'adjuvant. En présence de polymère, la tendance générale qui se dégage est une augmentation de la perméabilité à la vapeur d'eau ainsi qu'une diminution de l'absorption d'eau par capillarité et de la perméabilité à l'eau liquide. Ces propriétés hydriques très particulières apportées par l'éther de cellulose pourraient s'expliquer par la formation d'un réseau poreux constitué de grosses bulles d'une centaine de microns reliées entre elles par de petits canaux de l'ordre du micron.

Perspectives

Ce projet de recherche a permis d'apporter des données physico-chimiques originales afin d'améliorer notre connaissance des interactions entre les éthers de cellulose et les phases cimentaires. Ces résultats contribuent au développement d'outils scientifiques permettant aux différents acteurs industriels d'élaborer des mortiers toujours plus fiables et performants. Ainsi, à l'issue de ce projet de quatre années, des perspectives intéressantes se dégagent dans la continuité des travaux menés dans le cadre du CReM. En particulier, une synergie de compétences a été amorcée entre les projets portant sur les éthers de cellulose et les latex. Ces études ont permis au consortium de développer un savoir faire important sur la caractérisation et le mode d'interaction de ces polymères avec les phases cimentaires. Ces acquis permettent d'envisager maintenant l'étude de systèmes modèles avec des interactions organo-minérales plus complexes que les systèmes ne faisant intervenir qu'une seule famille d'adjuvant (système ternaire ciment-latex-éther de cellulose par exemple).

Les recherches exploratoires entreprises ont mise en exergue des thématiques à fort potentiel. Les propriétés d'usage à l'état frais ainsi que les transferts hydriques sont considérablement affectés par l'éther de cellulose. Même si des pistes sont proposées au cours de notre travail préliminaire, l'action de l'éther de cellulose demeure mal compris. Une étude plus poussée sur ces problématiques serait nécessaire pour apporter des données encore plus précises et pertinentes sur ces interactions. Enfin, une approche originale de la modélisation cinétique de la décomposition thermique de l'ettringite a été réalisée (Annexe F) et a fait l'objet d'une publication [Pourchez et al., 2006d]. Ce travail plutôt théorique pourrait se révéler intéressant pour la mise au point d'outils cinétiques permettant de suivre par analyse thermogravimétrique l'avancement de la formation d'hydrates, comme le C-S-H et l'ettringite, lors de l'hydratation du ciment (Annexes G et H).

Il appartient maintenant à chaque partenaire du réseau CReM d'utiliser ce socle de connaissances de base sur les interactions entre les éthers de cellulose et le ciment, afin de répondre plus précisément à leurs préoccupations respectives d'adjuvantier, de cimentier ou de formulateur. En outre, ces travaux ont permis de développer une méthodologie qui pourrait être utilisée pour étudier l'influence sur la cinétique d'hydratation d'autres adjuvants comme des polysaccharides (amidon, éther d'amidon), des latex ou des agents anti-retrait.

Quatrième partie

ANNEXES

Sommaire des annexes

Annexe A : Techniques et méthodes

Annexe B : Étude préliminaire de caractérisation

Annexe C : Récapitulatif des résultats cinétiques d'hydratation dans une solution d'hydroxyde de calcium

Annexe D : Résultats complémentaires sur les mécanisme de retard d'hydratation

Annexe E : Étude de la microstructure par tomographie X et analyse d'images

Annexe F : Modélisation cinétique de la décomposition thermique de l'ettringite

Annexe G : Vers de nouveaux outils cinétiques ?

Annexe H : Calcul détaillé des degrés d'avancement

Techniques et méthodes

I L'hydratation en milieu dilué

I.1 Les mesures conductimétriques

La conductimétrie mesure les variations de la conductance électrique G de la solution. Cette grandeur représente l'aptitude de la solution à conduire le courant électrique. La conductivité σ d'une solution dépend de la concentration en espèces ioniques, de la mobilité des ions (*tableau 20*) et de la température. En solution diluée, la conductivité résulte directement de la loi de Kohlrausch (*équation 16*) avec σ la conductivité (S.cm^{-1}), λ_i^0 la conductivité ionique équivalente de l'espèce i ($\text{S.cm}^2/\text{équivalent}$) et C_i sa concentration (équivalent.L^{-1}).

Tableau 20 : Valeurs des mobilités λ_i^0 de quelques ions à 25 °C ($\text{S.cm}^2/\text{équivalent}$)

Anions	λ_i^0	Cations	λ_i^0
OH^-	198	H^+	350
Cl^-	76	Na^+	50
SO_4^{2-}	80	K^+	74
CH_3COO^-	40,9	Ca^{2+}	60

$$\sigma = \frac{\sum_i \lambda_i^0 C_i}{1000}$$

Equation 16 : Loi de Kohlrausch

1.2 Conditions d'analyse en chromatographie ionique

L'appareillage est constitué d'une pompe DIONEX GP 50. Différentes colonnes de séparation sont utilisées : l'une spécifique pour les cations (CS12A), une autre pour les anions (AS11HC), et enfin une dernière destinée spécifiquement à l'analyse des silicates (AS4A). Deux détecteurs sont employés : le premier est un détecteur conductimétrique DIONEX CD 20, et le second est un détecteur spectrométrique (UV-Visible) DIONEX AD 25. Les différentes conditions d'analyse sont récapitulées dans les *tableaux 21* et *22*.

Tableau 21 : Conditions d'analyse en chromatographie ionique

ions analysés	éluant	débit mL.min^{-1}	mode	détection	Réactif post-colonne
Ca^{2+} , Na^+ , K^+	HMSA ⁶ 20 mM	1	isocratique	conductimétrie	-
SO_4^{2-} , Cl^-	Soude 10 mM	1,5	gradient	conductimétrie	-
$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$	Soude 10 mM + acide borique 10 mM	1	isocratique	spectrométrie ($\lambda = 410 \text{ nm}$)	molybdate de sodium 20 mM + acide nitrique 0,2 M + dodécyle sulfate de sodium 5 mM

Tableau 22 : Gradient pour l'analyse des anions en chromatographie ionique

Temps (min)	H_2O	Soude à 5 mM	Soude à 100 mM	Phase
0 → 8	80 %	20 %	-	injection
8 → 18	85 %	-	15 %	analyse
18 → 25	74,5 %	-	25,5 %	analyse
25 → 31	80 %	20 %	-	stabilisation

⁶ HMSA est une abréviation pour acide métasulfonique

II Techniques d'analyse structurale des adjuvants

II.1 *Granulométrie laser*

Le granulomètre utilisé est un Mastersizer 2000 de la société Malvern Instrument. Equipé d'un module de dispersion par gravité en voie sèche, cet appareil permet de déterminer des tailles de grains de 0,02 à 2000 μm . Les échantillons sont placés dans un trémie puis tombe verticalement dans un godet de récupération. Au cours de leur chute, les grains coupent un faisceau laser He-Ne provoquant un phénomène de diffraction. Des photodiodes servent à détecter les rayons diffractés. Les petites particules diffusent la lumière aux grands angles, tandis que les grosses particules la diffusent aux angles plus faibles. Pour calculer la taille des particules à partir de la figure de diffraction, la théorie de Fraunhofer est utilisée pour des tailles de grain comprises entre 2 et 2000 μm . La théorie de Mie sera particulièrement adaptée pour l'analyse des particules de taille inférieure à 2 μm . En voie humide, les éthers de cellulose comme les phases cimentaires sont analysés dans l'éthanol anhydre.

II.2 *Techniques chromatographiques et spectrométriques*

II.2.a Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Le chromatographe en phase liquide utilisé est équipé d'une pompe (Waters 916) et de deux détecteurs : le premier à barrettes de diodes UV et visible (Waters 996), le second est un réfractomètre (Waters 410). Une colonne spécifique pour la chromatographie d'exclusion de polysaccharides est utilisée (Tosohaas TSK gel GMPWXL). La colonne est conditionnée à 35 °C. L'éluant utilisé est une solution de NaCl à 0,05 mol.L⁻¹ afin d'éviter l'agglomération des molécules. Après filtration à 0,22 μm et dégazéification, le débit est fixé à 0,5 mL.min⁻¹. Avant injection dans la colonne, les échantillons sont filtrés à 1 μm . Les molécules dont le volume de solvation (volume d'une molécule de soluté entourée de molécules de solvant) est le plus faible sortent les dernières puisque chacune d'elles a pu, en moyenne, pénétrer dans un grand nombre de pores de la phase stationnaire. Au contraire, les molécules de \overline{M}_p élevée et donc de volume de solvation très important, ne pénètrent essentiellement que par la porosité intergranulaire. Ainsi du fait d'une faible tortuosité, les molécules de \overline{M}_p élevée sont éluées en premier avec un temps de rétention faible.

II.2.b Spectrométrie infra-rouge à transformée de fourier (IRTF)

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier BIORAD FTS 185 (Digilab) muni d'un accessoire de réflexion diffuse (modèle Harrick). Les spectres obtenus en réflexion diffuse sont comparés à ceux obtenus par absorption en utilisant l'algorithme de Kubelka-Munk. Les spectres sont caractérisés par de faibles coefficients d'absorption molaire, qui induisent une faible sensibilité. Par contre, les appareillages à transformée de Fourier permettent l'accumulation et la moyenne de spectres successifs améliorant ainsi nettement la sensibilité. Le protocole utilisé consiste à introduire 5 % en masse d'échantillon dans du KBr, puis à broyer l'ensemble avant l'analyse.

II.2.c Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Py-CPG-SM)

L'appareillage est constitué d'un pyrolyseur (SHIMADZU PYR-4A), couplé avec un chromatographe en phase gazeuse (SHIMADZU GC-17A) et à un spectromètre de masse (SHIMADZU QP 5000). Les échantillons pulvérulents sont instantanément décomposés par le pyrolyseur (600 °C) et entraînés à travers une colonne polaire (SUPELCO Supelcowax 10 de caractéristiques 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm).

Pour les échantillons liquides, une programmation en température spécifique est effectuée. La colonne va séparer les différents fragments issus de la pyrolyse (ou de la programmation de température) par entraînement différentiel des constituants. La phase stationnaire est un polysiloxane greffé de manière variable suivant la polarité désirée. Le gaz vecteur est l'hélium.

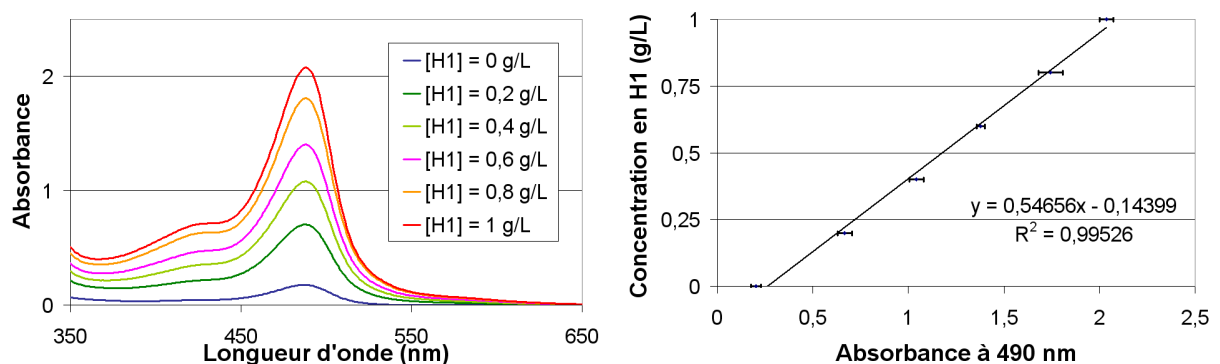
En sortie de colonne, les composés organiques élués parviennent dans la source du spectromètre de masse et sont ionisés par bombardement électronique à 70 eV. L'ion obtenu appelé ion moléculaire permet la détermination de la masse moléculaire du composé. Celui-ci est susceptible de former des ions fragments par rupture de ses liaisons chimiques. Ces ions fragments sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge (noté m/z) par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique.

III Mesure d'adsorption des éthers de cellulose sur des phases cimentaires

Pour une concentration en éther de cellulose inférieure à 1 g.L^{-1} , la méthodologie utilisée consiste à prélever $0,15 \text{ mL}$ de solution dont on veut déterminer la concentration en éther de cellulose. Ensuite, un volume de $0,15 \text{ mL}$ d'une solution de phénol à 5% est introduit. Le mélange obtenu est agité 10 secondes au vortex. L'ajout de $0,75 \text{ mL}$ d'acide sulfurique entraîne alors une réaction très exothermique qui colore la solution. Ce mélange est à nouveau agité 10 secondes au vortex.

Après 15 minutes, l'absorbance de la solution est mesurée par spectrométrie UV-visible. L'appareillage utilisé est un spectrophotomètre Varian Cary 300 Scan. Une gamme d'étalonnage à partir de plusieurs solutions d'éther de cellulose, de concentrations connues, permet de relier précisément l'absorbance à la concentration en éther de cellulose. Les droites d'étalonnage sont réalisées pour chaque éther de cellulose. Elles permettent ainsi d'établir la relation reliant l'absorbance à 490 nm à la concentration en éther de cellulose de la solution.

Le cas de l'éther de cellulose H1 est reporté sur la *figure 130*. Ces graphiques montrent la bonne reproductibilité des dosages et la sensibilité du protocole expérimental, qui permettent de déterminer des concentrations en éther de cellulose proche de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ avec une bonne précision.



IV Observations microscopiques

IV.1 Microscopie à force atomique

Dans notre cas, le microscope à force atomique (AFM) nous a permis de topographier en trois dimensions la surface d'un échantillon en milieu liquide. Le principe de fonctionnement de l'AFM repose sur la détection des forces qui s'exercent entre une pointe intégrée à un levier souple et la surface d'un échantillon. L'AFM détecte les variations en déflexion du levier à l'aide d'un dispositif optique composé d'une diode laser et d'un photodétecteur. La déflexion du levier est mesurée en focalisant un faisceau laser sur le levier, qui se réfléchit sur les cadrans du photodétecteur (*figures 131 et 132*).

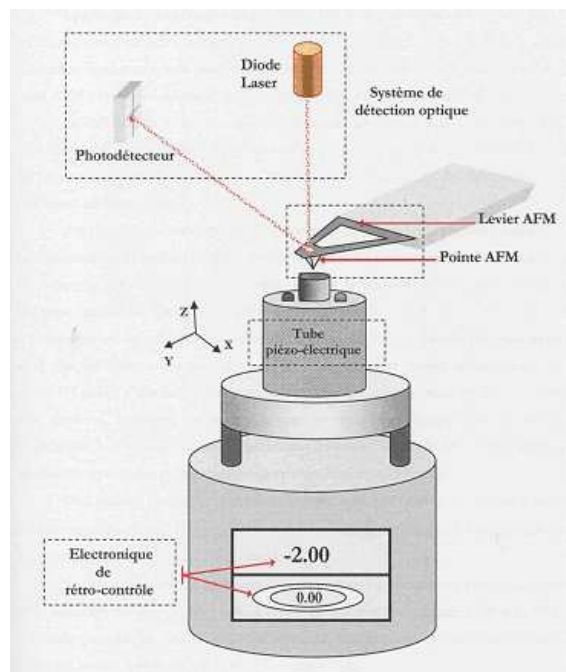


Figure 131 : Représentation des éléments constituant un AFM

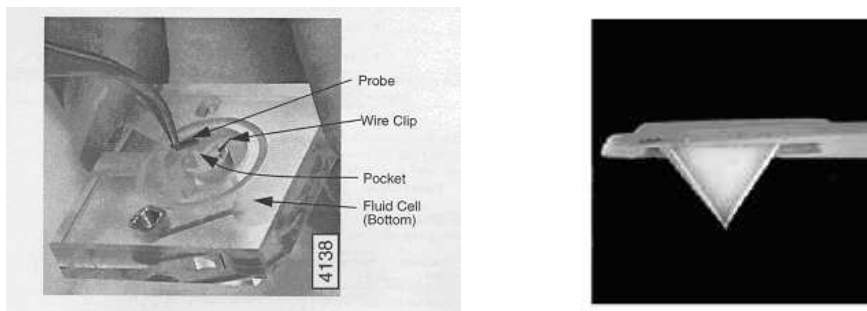


Figure 132 : Description de la cellule en milieu liquide et de la pointe AFM

IV.2 Observation d'éther de cellulose avec un marqueur fluorescent

Le marquage par l'isothiocyanate de fluorescéine (noté FITC) est théoriquement possible avec tous les polymères solubles dans le diméthylsulfoxyde (noté DMSO) et qui présentent des groupements hydroxyle. Le principe de ce marquage est récapitulé sur la *figure 133*.

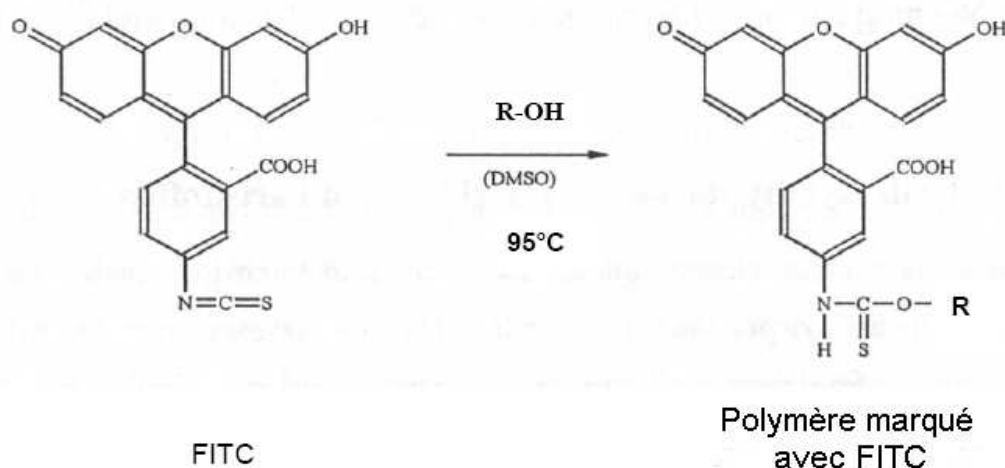


Figure 133 : Principe du marquage au FITC

Tout d'abord, la poudre d'éther de cellulose est séchée une nuit sous vide avec du P_2O_5 . Une masse d'un gramme d'éther de cellulose est ensuite introduite dans 40 mL de DMSO. La suspension est alors chauffée à 95 °C (montage avec réfrigérant à eau ascendant) jusqu'à ce que tout l'éther de cellulose soit dissout. 50 mg de FITC sont alors ajoutés, et le mélange obtenu est agité durant 4 heures à 95 °C. Une fois la solution refroidie à température ambiante, l'éther de cellulose marqué est versé goutte à goutte dans le tétrahydrofurane (THF). L'éther de cellulose précipite alors sous forme de "gélatine". Le solide est ensuite filtré sur un fritté puis séché à température ambiante. L'éther de cellulose est alors dissout dans 50 mL d'eau.

Une dialyse est ensuite effectuée pour séparer l'éther de cellulose marqué du FITC en excès. La dialyse dure une semaine en changeant l'eau de dialyse deux fois par jour. Le produit dialysé est ainsi directement utilisé comme solution contenant une concentration connue en éther de cellulose marqué. La quantité de FITC introduite permet de calculer la quantité de groupements hydroxyle qui a réagi avec le FITC : de l'ordre de un groupe hydroxyle sur 150 (soit 1 motif d'anydroglucose sur 50).

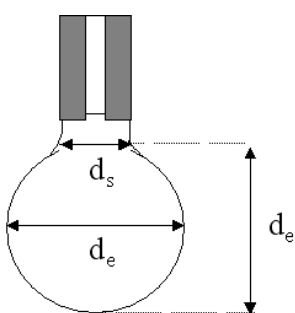
V Synthèse de C-S-H par réaction pouzzolanique

Les hydrosilicates de calcium utilisés ont été préparés par synthèse hydrothermale. Le principe est de réaliser une réaction pouzzolanique. Pour ce faire, des poudres finement broyées de CaO (obtenu par calcination à 1100 °C de la chaux) et de SiO₂ (Degussa Aerosil 200) sont introduites dans un grand volume d'eau. Plusieurs mélanges de CaO et de SiO₂ ont été effectués pour obtenir des C-S-H des rapports CaO/SiO₂ de 0,7, 0,9, 1 et 1,2. Les synthèses hydrothermales sont effectuées avec des rapports liquide/solide de 20 et de 50. En outre, les suspensions aqueuses sont agitées et thermostatées à 60 °C.

Pour empêcher la carbonatation, l'eau déionisée est toujours préalablement chauffée jusqu'à ébullition, et les synthèses sont réalisées dans des récipients étanches sous balayage d'azote. Enfin, après une durée de 6 ou 9 mois, les échantillons sont filtrés sous vide et rincés avec un mélange eau-éthanol, puis avec de l'éthanol anhydre et enfin de l'éther. Le rapport CaO/SiO₂ des différents C-S-H est alors déterminé par spectrométrie de fluorescence X. La stoechiométrie des C-S-H obtenus est très légèrement inférieure à celle attendue d'après les quantités de CaO et de SiO₂ introduites initialement. Les produits finaux sont stockés dans des dessiccateurs sous balayage d'azote avec une humidité relative de 10 %.

VI Mesure de tension superficielle

Les mesures de tension superficielle sont réalisées à l'aide de l'appareil Digidrop de la société GBX, en utilisant la méthode de la goutte pendante (*figure 134*).



$$\gamma_L = \frac{\rho g d_e}{H \frac{d_s}{d_e}}$$

avec γ_L la tension superficielle du liquide (N.m⁻¹), d_e le diamètre équatorial (m), d_s le diamètre d'étranglement ou de vortex de la goutte (m), g l'accélération de la pesanteur (m.s⁻²), ρ la masse volumique du liquide (kg.m⁻³), et H le facteur d'Adamson.

Figure 134 : Calcul de la tension superficielle par la méthode de la goutte pendante

VII Quantification de l'eau "liée" dans les hydrogels par cryo-DSC

La quantification de l'eau "liée", qui par définition ne gèle pas à cause des interactions avec le polymère, s'effectue par cryogénie. L'appareil de calorimétrie différentielle à balayage utilisé (DSC 111, Setaram) permet de travailler à des températures subambiantes grâce à un dispositif de refroidissement à azote liquide. L'appareillage est préalablement calibré sur le domaine de température qui nous intéresse à l'aide de trois étalons : le mercure (fusion à $-38,83\text{ }^{\circ}\text{C}$), l'eau (fusion à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$) et le gallium (fusion à $29\text{ }^{\circ}\text{C}$). L'étalonnage est réalisé avec 3 programmations linéaire de température à 1 , 2 et $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Nous avons vérifié que nous étions bien dans un domaine de linéarité pour les quantités d'eau pure que nous voulons déterminer (*figure 135*). L'enthalpie de fusion de l'eau qui sera utilisée pour nos quantifications de l'eau "libre" est déterminée expérimentalement à $344,26\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

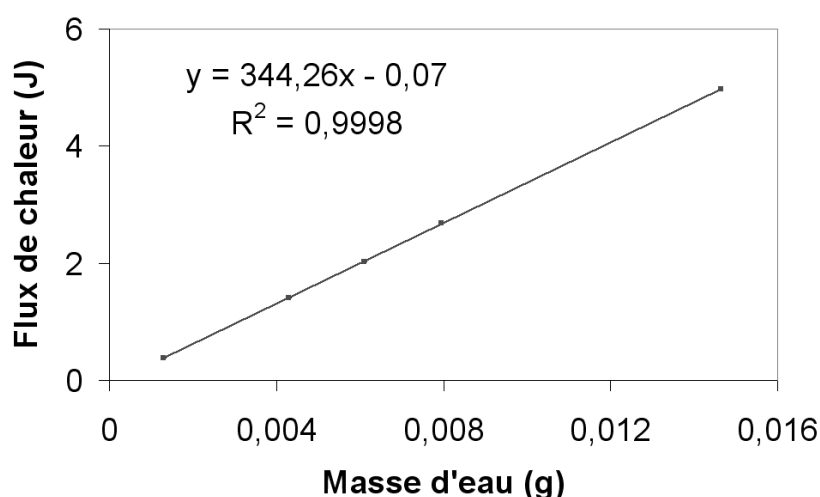


Figure 135 : Étalonage de l'appareillage de cryo-DSC avec de l'eau pure

La méthode que nous avons mise au point consiste à refroidir à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ un mélange d'éther de cellulose et d'eau pure dans des proportions connues. Le refroidissement s'effectue avec une vitesse de $7\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Après un palier de 20 minutes à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'échantillon est réchauffé avec une programmation linéaire de $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. L'intégration du pic endothermique de fusion, permet de remonter à la quantité d'eau "libre" et "faiblement liée" contenue dans l'échantillon d'éther de cellulose partiellement hydraté. Par différence avec la quantité d'eau initialement introduite, la quantité d'eau "liée" est alors facilement calculée.

Étude préliminaire de caractérisation

I Caractérisation du ciment

Il est indispensable de caractériser le plus précisément possible la teneur en phase anhydre du ciment utilisé pour l'étude. Le ciment fourni par Lafarge est du type CEM I - 52,5 R. La moyenne de trois analyses par spectrométrie de fluorescence X permet de déterminer quantitativement la teneur en oxydes de ce ciment (*tableau 23*). À partir de la teneur en oxydes, les formules de Bogue permettent d'approximer avec précision les concentrations relatives des phases anhydres présentes dans un clinker (*équation 17*).

Tableau 23 : Composition en oxydes du ciment anhydre

Oxyde	CaO (C)	SiO ₂ (S)	SO ₃ (\bar{S})	Al ₂ O ₃ (A)	Fe ₂ O ₃ (F)
Composition (%)	67,0 ± 1,5	21,0 ± 1,5	4,7 ± 0,1	4,3 ± 0,2	1,8 ± 0,1

$$(a) \quad C_3S = 4,0710C - 7,6024S - 1,4297F - 6,7181A$$

$$(b) \quad C_2S = -3,0710C + 8,6024S + 1,0785F + 5,0683A$$

$$(c) \quad C_3A = -1,6920F + 2,6504A$$

$$(d) \quad C_4AF = 3,0432F$$

Equation 17 : Formules de Bogue

Mais cette approximation, parfaitement exacte dans le cas du clinker, nécessite une correction pour être valable dans le cas d'un ciment anhydre. Il faut en effet tenir compte du CaO présent dans la chaux libre et le gypse. Un facteur correctif est alors appliqué à la teneur en CaO utilisée dans les formules de Bogue, en déduisant 0,7 fois la teneur en SO_3 à la teneur en CaO expérimentale (*tableau 24*).

Tableau 24 : Teneur en phases par approximation de Bogue corrigée

Phase	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	$\text{C}\overline{\text{S}}\text{H}_2$
Composition (%)	67,5	9,8	8,3	5,5	4,7

Une analyse quantitative des phases anhydres du ciment est également possible par diffractométrie des rayons X (*tableau 25*). Grâce aux diffractogrammes des échantillons anhydres contenant un étalon interne d'aluminium fixé à 20 % , les phases majoritaires de C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF sont quantifiées par la méthode de Rietveld (à l'aide du logiciel Siroquant 2.5).

Tableau 25 : Teneur en phases par DRX et méthode de Rietveld

Phase	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	$\text{C}\overline{\text{S}}\text{H}_2$
Composition (%)	$72 \pm 1,5$	$13,5 \pm 2$	$8,5 \pm 1$	3 ± 1	$3,5 \pm 1$

II Caractérisation des éthers de cellulose

II.1 Quantification des degrés de substitution

II.1.a Principe de la quantification des degrés de substitution

Une première méthode de quantification des groupements alkoxy consiste à utiliser une distillation de Zeisel combinée avec la chromatographie en phase gazeuse [Hodges et al., 1979]. Mais cette méthode, complexe, s'avère difficile à mettre en œuvre expérimentalement [Crössmann et al., 1974]. Aussi, l'analyse par spectrométrie infra-rouge lui sera préférée pour cette étude.

Industriellement, une analyse de routine est réalisée sur les sites de production pour vérifier la qualité de la synthèse de chaque lot d'éther de cellulose. La méthodologie consiste à analyser, à l'aide d'un logiciel de chimiométrie utilisant des outils mathématiques et statistiques, les spectres effectués par spectrométrie proche infra-rouge (NIR) pour quantifier les différents groupements substitués [SE-Tylose, 2003]. Cette méthode sera utilisée pour quantifier les groupements substitués dans le cadre de notre étude.

II.1.b Panel d'adjuvants MHEC-MHPC

Un éther de cellulose de type MHPC ou MHEC est défini par deux paramètres de substitution. Il y a la teneur en groupements méthoxyle (notée % OCH_3) et en groupements hydroxypropyle (notée % POOH pour % $\text{OC}_3\text{H}_6\text{OH}$) pour un MHPC, ou en groupements hydroxyéthyle (notée % EOOH pour % $\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$) pour un MHEC. La quantification des degrés de substitution est récapitulée dans le *tableau 26*.

Tableau 26 : Degrés de substitution des molécules MHEC-MHPC

Adjuvant	% OCH_3 (DS)	% EOOH (MS)	% POOH (MS)
panel MHPC D1 et D2	22 (1,4)	-	8,1 (0,21)
panel MHEC C1 à C4	25 (1,5)	3,3 (0,1)	-
MHPC A1	29 (1,7 - 1,9)	-	7 (0,1 - 0,2)
MHPC A2	21 (1,1 - 1,6)	-	5 (0,1 - 0,3)
MHPC A3	29 (1,8 - 2)	-	7 (0,2 - 0,3)
MHPC U1	24 (1,55)	-	10,85 (0,3)
MHPC U2	27,5 (1,82)	-	10,65 (0,29)
MHPC P1	27,5 (1,95)	-	19 (0,56)
MHPC P2	30 (2,0)	-	10,85 (0,3)

Les adjuvantiers utilisent traditionnellement deux paramètres pour caractériser ces degrés de substitution : le DS et le MS [Richardson et al., 2003]. La définition des différents degrés de substitution ainsi que les formules permettant de déduire le DS et le MS pour un MHEC sont rappelées dans l'*équation 18*.

$$(a) \quad DS(OCH_3) = \frac{\% OCH_3}{31} \times \frac{162}{100 - \left(\frac{\% OC_2H_4OH}{1,386} + \% OCH_3 \times 0,452 \right)}$$

$$(b) \quad MS(EOOH) = \frac{\% OC_2H_4OH}{61} \times \frac{162}{100 - \left(\frac{\% OC_2H_4OH}{1,386} + \% OCH_3 \times 0,452 \right)}$$

Equation 18 : Calcul du DS (a) et de MS (b) pour un MHEC [Crössmann et al., 1974]

Mais des abaques existent également pour effectuer rapidement les conversions entre DS et MS et les teneurs des différents groupements greffés en pourcentage (*figure 136*).

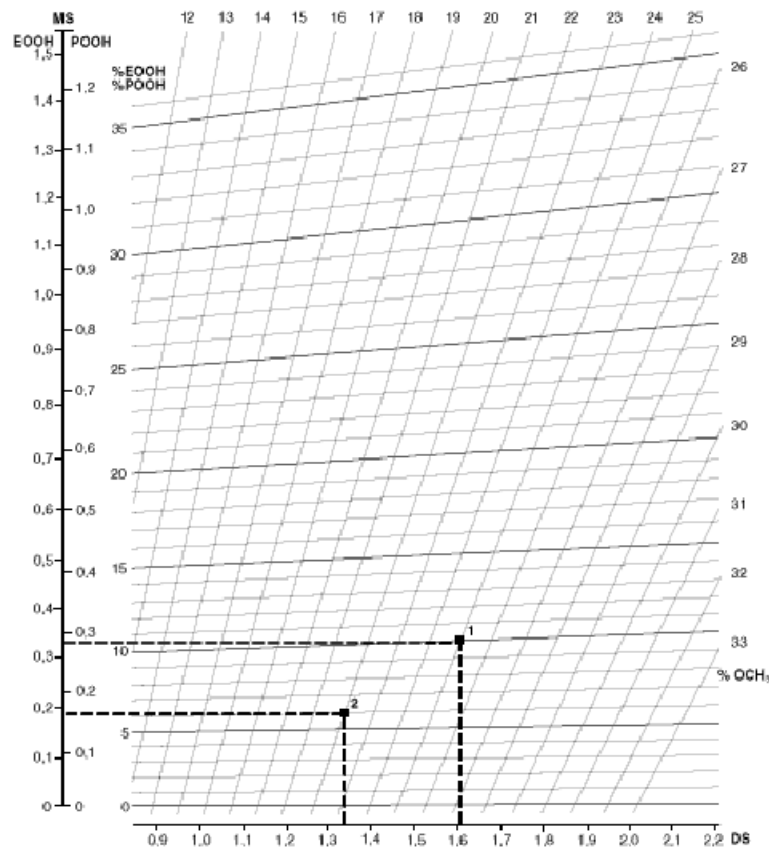


Figure 136 : Abaque permettant des conversions entre pourcentages massiques, MS et DS ⁷

Prenons deux exemples :

- ▷ Pour un MHEC contenant 25 % de groupements méthoxyle (OCH_3) et 10 % de groupements hydroxyéthyle (EOOH) : les valeurs de MS et DS sont facilement déterminées grâce à l'abaque. L'intersection de ces valeurs de pourcentage massique donne

⁷source : documentation technique Hercules GmbH

le point noté 1 sur la grille de l'abaque. À la verticale de ce point, l'intersection avec l'axe nommé "DS" permet de lire la valeur de DS qui vaut 1,6. De même, l'intersection entre la droite horizontale et la partie de l'axe intitulé "MS" correspondant aux groupes EOOH donne une valeur de MS égale à 0,33.

- ▷ De même, le point noté 2 sur l'abaque montre comment définir les différents pourcentages massiques d'une molécule MHPC de $DS = 1,34$ et $MS = 0,16$. On visualise facilement que ce point se situe sur les lignes de niveau correspondant à 22 % de groupements méthoxyle (OCH_3) et 6 % de groupements hydroxypropyle ($POOH$).

II.1.c Panel d'adjuvants HEC

De la même manière, la détermination de la teneur en groupements hydroxyéthyle des molécules HEC est effectuée. Le *tableau 27* rappelle les résultats obtenus concernant la détermination des degrés de substitution des adjuvants HEC étudiés.

Tableau 27 : Degrés de substitution des molécules HEC

Adjuvant	% EOOH (MS)
Panel de H1 à H7	48,5 (2)
Panel de N1 à N7	56 (2,5)
S1	38,5 (1,4)
S2	48,5 (2)
S3	55 (2,4)
S4	60,5 (2,8)

Les panels d'adjuvants H1 à H7 et N1 à N7 sont composés de molécules présentant des degrés de substitution similaires. Le traitement des spectres effectués par spectrométrie proche infra-rouge permet de calculer le MS de chaque molécule grâce à la formule de l'équation 19 [SE-Tylose, 2003].

$$MS (EOOH) = \frac{\% OC_2H_4OH}{61} \times \frac{162}{100 - \left(\frac{\% OC_2H_4OH}{1,386} \right)}$$

Equation 19 : Calcul de MS pour un HEC [Crössmann et al., 2003]

II.2 Évaluation de la masse moléculaire

II.2.a Panel d'adjuvants MHEC-MHPC

Les masses moléculaires sont déterminées par SEC suivant le protocole décrit précédemment (cf. Annexe A.II.2 et Chapitre II paragraphe II.C.2) [Clasen et al., 2001]. Dans certains cas, des adjuvants présentent une population minoritaire d'oligomères. Par exemple, le chromatogramme du MHPC D1 met nettement en exergue deux populations à 12,7 minutes et à 19,6 minutes (*figure 137*).

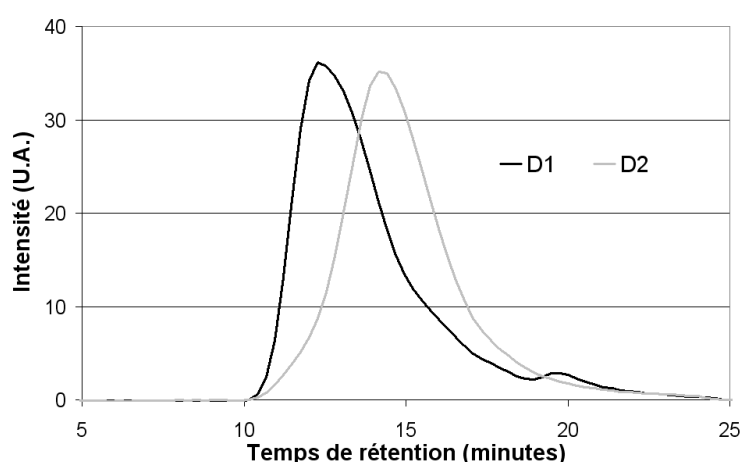


Figure 137 : Chromatogramme et temps de rétention des MHPC D1 et D2

Le premier pic possède une intensité importante et correspond à la population majoritaire de l'échantillon. Le second pic observé, de faible intensité, semble identique pour tous les échantillons avec un temps de rétention de l'ordre de 19,5 minutes. Au contraire pour le chromatogramme du MHPC D2, une seule population est observé à 14,2 minutes.

Les différents temps de rétention permettent de remonter à la valeur de la masse moléculaire grâce à la droite d'étalonnage réalisée sur les 8 polymaltotrioses (*figure 138*). La population minoritaire au voisinage de 19,5 minutes se situe à la limite de la gamme de calibration. Toutefois, malgré cette perte de précision pour les temps compris entre 19,5 et 20 minutes de rétention, ce pic correspond à une population de molécules de taille très faible : des oligomères de l'ordre de 1 à 3 motifs (soit de 300 à 500 daltons).

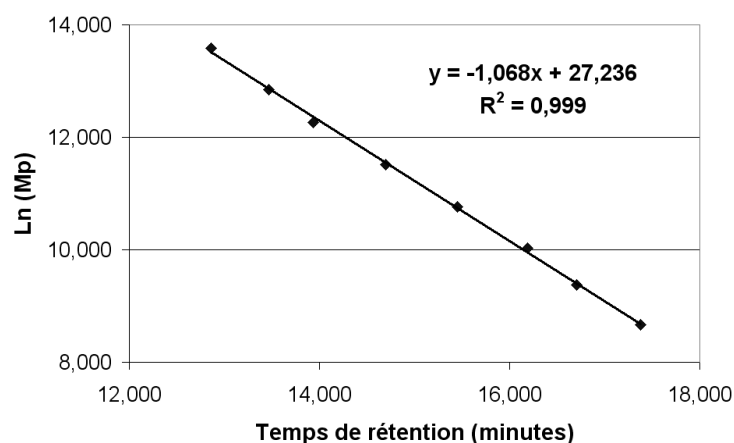


Figure 138 : Droite d'étalonnage de SEC avec les 8 polymaltotrioses

À l'exception des adjuvants A1, A2 et D2, toutes les autres molécules présentent un pic révélant la présence d'une population minoritaire d'oligomères, dont la taille n'excède pas 3 motifs d'anhydroglucose (< 500 daltons). Les résultats sont récapitulés sur le *tableau 28*.

Tableau 28 : Masse moléculaire des molécules MHEC-MHPC

Adjuvant	\overline{M}_p en daltons (polydispersité)	Présence mineure d'oligomères ?	Viscosité ⁸ (mPa.s) [concentration]
MHPC D1	1 010 000 (18,5)	oui	100 000 [2,0 %]
MHPC D2	350 000 (14,0)	non	1 000 [2,0 %]
MHEC C1	270 000 (8,0)	oui	400 [1,9 %]
MHEC C2	360 000 (9,0)	oui	1 100 [1,9 %]
MHEC C3	650 000 (12,0)	oui	14 000 [1,9 %]
MHEC C4	985 000 (12,8)	oui	28 000 [1,9 %]
MHPC A1	650 000 (7,5)	non	4 000 [2,0 %]
MHPC A2	270 000 (6,8)	oui	100 [2,0 %]
MHPC A3	210 000 (25,0)	oui	50 [2,0 %]
MHPC U1	1 050 000 (19,5)	non	11 800 [1,9 %]
MHPC U2	955 000 (18,0)	non	11 800 [1,9 %]
MHPC P1	1 000 000 (17)	non	15 000 [1,9 %]
MHPC P2	1 000 000 (20)	non	-

⁸ source : données des adjuvantiers

II.2.b Panel d'adjuvants HEC

De manière analogue à la caractérisation des masses moléculaires des MHEC-MHPC, une étude est menée sur les HEC. L'ensemble des résultats est reporté sur le *tableau 29*.

Tableau 29 : Masse moléculaire des molécules HEC

Adjuvant	\overline{M}_p en daltons (polydispersité)	Présence mineure d'oligomères ?	Viscosité ⁹ (mPa.s) [concentration]
H1	175 000 (7,0)	oui	60 [2,9 %]
H2	250 000 (9,5)	oui	570 [1,9 %]
H3	1 300 000 (22,0)	oui	4 800 [1,9 %]
H4	1 350 000 (23,5)	oui	8 800 [1,9 %]
H5	1 400 000 (19,0)	non	18 500 [1,9 %]
H6	1 475 000 (18,0)	oui	23 400 [1,9 %]
H7	1 525 000 (18,0)	oui	31 500 [1,9 %]
S1	750 000 (21,0)	non	2 945 [1,9 %]
S2	750 000 (22,0)	non	2 200 [1,9 %]
S3	920 000 (20,5)	non	1 985 [1,9 %]
S4	920 000 (20,5)	non	1 930 [1,9 %]
N1	175 000 (10,0)	oui	118 [5,0 %]
N2	600 000 (21,0)	oui	340 [2,0 %]
N4	900 000 (25,0)	oui	2 350 [2,0 %]
N7	1 335 000 (28,0)	oui	5 000 [2,0 %]
N3	2 600 000 (3,0)	oui	1 850 [1,0 %]
N5	3 600 000 (3,0)	oui	3 700 [1,0 %]
N6	2 775 000 (23,0)	oui	4 600 [1,0 %]

⁹ source : données des adjuvantiers

Récapitulatif des résultats cinétiques d'hydratation dans une solution d'hydroxyde de calcium

Lors d'une hydratation dans une solution d'hydroxyde de calcium, la période initiale de faible activité (se déroulant juste après la phase de dissolution pure) correspond globalement au temps de latence induit par une très faible fréquence de germination de C-S-H (cf. Chapitre I paragraphe I.B.1). La durée de cette période de faible activité, bien marquée dans une solution d'hydroxyde de calcium, est un bon indicateur pour évaluer l'impact de l'adjuvant sur la cinétique de germination de C-S-H et/ou de la dissolution de C_3S [Comparet et al., 1997].

Les pentes conductimétriques correspondent à la partie linéaire précédant la précipitation de la portlandite. Elles sont directement proportionnelles à la différence entre les vitesses de croissance des hydrates et de dissolution des anhydres. Toutefois les données sur les pentes conductimétriques sont à interpréter avec prudence, car la pente dépend également du nombre de germes formés initialement. En toute rigueur, les variations de pentes entre deux suivis conductimétriques reflètent des variations de vitesse de croissance de C-S-H uniquement si la germination s'est déroulée dans les mêmes conditions (ce qui ne semble pas être toujours le cas car la période initiale de faible activité, liée au phénomène de germination et de dissolution, est de durée variable).

Ainsi, la durée de la période initiale de faible activité, la pente de la partie linéaire des courbes conductimétriques (se situant avant la précipitation de la portlandite et après la période initiale de faible activité) et le temps de précipitation de la portlandite sont déterminés pour chaque formulation. Les incertitudes reportées correspondent à l'écart-type sur un minimum de trois expériences de conductimétrie. Les données cinétiques sont classées par adjuvant de retard décroissant par rapport à la précipitation de la portlandite. Les résultats sont récapitulés dans le *tableau 30* pour les molécules de type MHEC-MHPC et dans le *tableau 31* pour les HEC.

Tableau 30 : Données cinétiques d'hydratation dans une solution d'hydroxyde de calcium avec les molécules MHEC-MHPC ($P/C = 2 \%$)

Adjuvant	Temps de précipitation de CH (min)	Retard de précipitation de CH (%)	Période initiale de faible activité (min)	Pente conductimétrique ($\text{mS.cm}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
U2	$388,5 \pm 4,5$	55 ± 2	118,5	0,88
C3	$339,0 \pm 3,0$	36 ± 1	86,0	1,14
D2	$334,5 \pm 1,5$	34 ± 1	99,0	1,14
A2	$324,0 \pm 3,5$	30 ± 2	95,0	1,18
C2	$322,0 \pm 3,0$	29 ± 2	95,5	1,18
C1	$313,5 \pm 3,5$	25 ± 2	93,5	1,23
D1	$305,5 \pm 4,0$	22 ± 2	86,0	1,25
U1	$304,5 \pm 3,5$	22 ± 1	101,0	1,26
C4	$304,0 \pm 3,0$	22 ± 1	90,0	1,28
P2	$275,0 \pm 2,0$	10 ± 1	88,0	1,30
A3	$271,0 \pm 1,0$	8 ± 1	90,0	1,36
P1	$268,5 \pm 3,0$	7 ± 1	97,0	1,38
A1	$263,5 \pm 2,5$	5 ± 1	88,0	1,45
Ciment non adjuvanté	$250,0 \pm 3,0$	0	78,0	1,60

Tableau 31 : Données cinétiques d'hydratation dans une solution d'hydroxyde de calcium avec les molécules HEC ($P/c = 2 \%$)

Adjuvant	Temps de précipitation de CH (min)	Retard de précipitation de CH (%)	Période initiale de faible activité (min)	Pente conductimétrique ($\text{mS.cm}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
S1	1047 ± 24	319 ± 10	192	0,32
H1	859 ± 20	244 ± 8	249	0,42
S2	682 ± 4	173 ± 2	170	0,53
H2	575 ± 5	130 ± 2	161	0,64
H6	570 ± 6	130 ± 3	136	0,67
H7	560 ± 3	120 ± 1	136	0,67
S3	525 ± 4	110 ± 1	150	0,71
H5	517 ± 19	107 ± 8	141	0,79
H3	472 ± 1	89 ± 1	125	0,82
N1	452 ± 2	81 ± 1	140	0,83
S4	438 ± 2	75 ± 1	131	0,87
N7	428 ± 3	71 ± 1	118	0,88
N3	424 ± 1	70 ± 1	121	0,92
H4	417 ± 3	67 ± 1	112	0,92
N2	424 ± 1	67 ± 1	121	0,92
N4	410 ± 2	64 ± 1	122	0,93
N6	398 ± 4	59 ± 1	112	0,99
N5	327 ± 8	31 ± 3	111	1,13
Ciment non adjuvanté	250 ± 3	0	78	1,60

Résultats complémentaires sur les mécanisme de retard d'hydratation

I Adsorption des éthers de cellulose

Ponctuellement, des résultats d'adsorption des adjuvants sur des phases anhydres ou hydratées ont été reportés au cours du Chapitre V. Pour donner au lecteur une vue globale de cette problématique, ce paragraphe regroupe l'ensemble des résultats d'adsorption générés au cours de l'étude. Le principe des mesures d'adsorption a été préalablement détaillé (cf. Annexe A.III et Chapitre II paragraphe II.D). Un bilan de l'adsorption des adjuvants sur différentes phases minérales est d'abord proposé (*figure 139 A*).

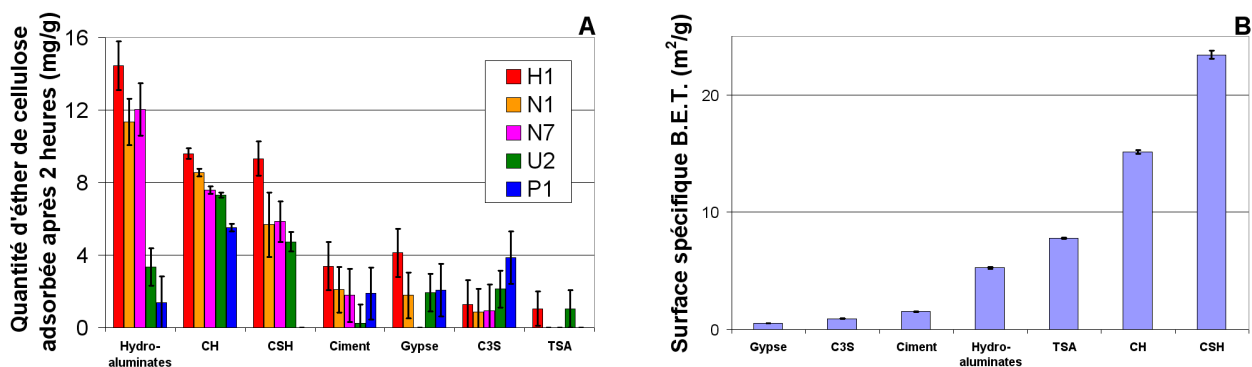


Figure 139 : Bilan des résultats d'adsorption sur les phases cimentaires pour une concentration initiale d'adjuvant de 15 mg.g^{-1} (A) et surface spécifique des phases minérales (B)

Jusqu'à présent, les résultats d'adsorption sont exprimés en mg d'adjuvant adsorbé par gramme de phase minérale. Cependant, il paraît judicieux d'exprimer la capacité d'adsorption par unité de surface de phase minérale. Pour ce faire, les surfaces spécifiques B.E.T. sont déterminées (méthode à 5 points sous N_2). Les résultats indiquent que les hydrates présentent des surfaces spécifiques nettement plus importantes que les anhydres (*figure 139 B*).

Connaissant les surfaces spécifiques des phases minérales, il devient alors possible de convertir les données d'adsorption par unité de surface de phase minérale. Pour les hydrates étudiés (*figure 140*), les résultats exprimés en mg d'adjuvant adsorbé par m^2 de phase minérale sont assez cohérents avec les ordres de grandeur disponibles dans la littérature [Mueller et al., 2005]. En effet, Mueller a observé pour un éther de cellulose de DS de 1,7 une adsorption de $540 \pm 30 \mu g.m^{-2}$ sur la portlandite, $240 \pm 30 \mu g.m^{-2}$ pour le gypse, et aucune adsorption sur l'ettringite.

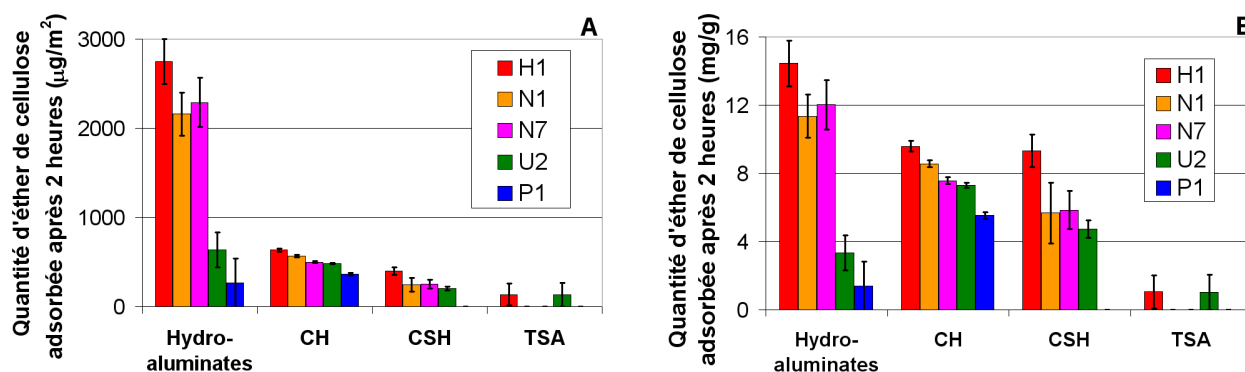


Figure 140 : Adsorption des éthers de cellulose sur les phases hydratées pour une concentration initiale d'adjuvant de 15 mg.g^{-1} (A : en $\mu g.m^{-2}$ et B : en $mg.g^{-1}$)

Les résultats sur les phases anhydres montrent que la notation par unité de surface n'est pas la plus pertinente, au regard de nos erreurs expérimentales sur la concentration en polymère. En effet, l'adsorption mesurée sur les phases anhydres est extrêmement faible, de l'ordre de $2 \pm 1,5 \text{ mg.g}^{-1}$ pour une concentration initiale d'adjuvant de 15 mg.g^{-1} (*figure 141 B*). Par contre, la faible surface spécifique des phases anhydres induit des résultats d'adsorption peu significatifs à cause des très grandes barres d'erreurs. Le passage à la mesure d'adsorption par unité de surface dilate les erreurs expérimentales dans le cas des faibles surfaces spécifiques (cas des anhydres).

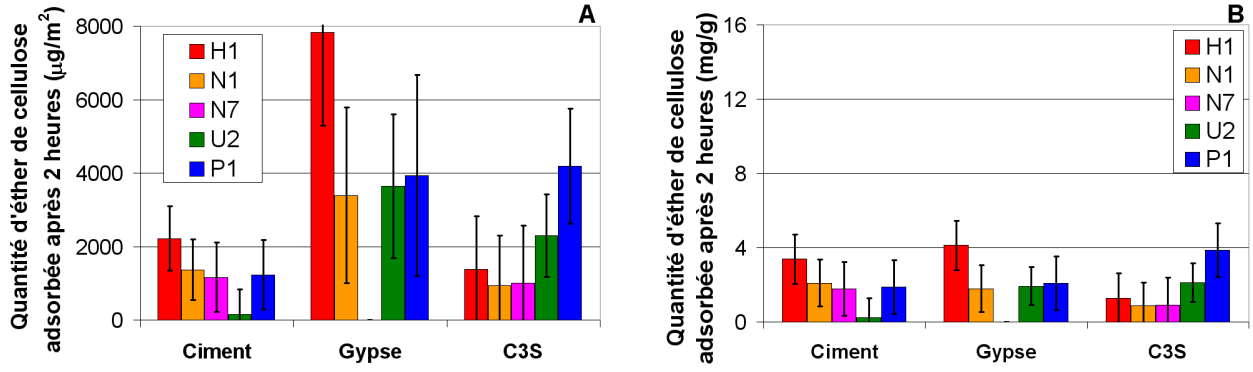


Figure 141 : Adsorption des éthers de cellulose sur les phases anhydres pour une concentration initiale d'adjuvant de 15 mg.g^{-1} (A : en $\mu\text{g.m}^{-2}$ et B : en mg.g^{-1})

Outre les résultats d'adsorption obtenus pour une concentration initiale d'éther de cellulose de 15 mg.g^{-1} , des isothermes d'adsorption ont été tracées pour les phases minérales qui présentent une adsorption des polymères les plus importantes, à savoir le C-S-H et la portlandite. Les courbes obtenues nous permettent alors de déterminer l'affinité du polymère pour la phase minérale (plus la pente de la partie linéaire initiale est élevée, plus l'affinité est grande), ainsi que la quantité d'adjuvant adsorbée au plateau d'adsorption.

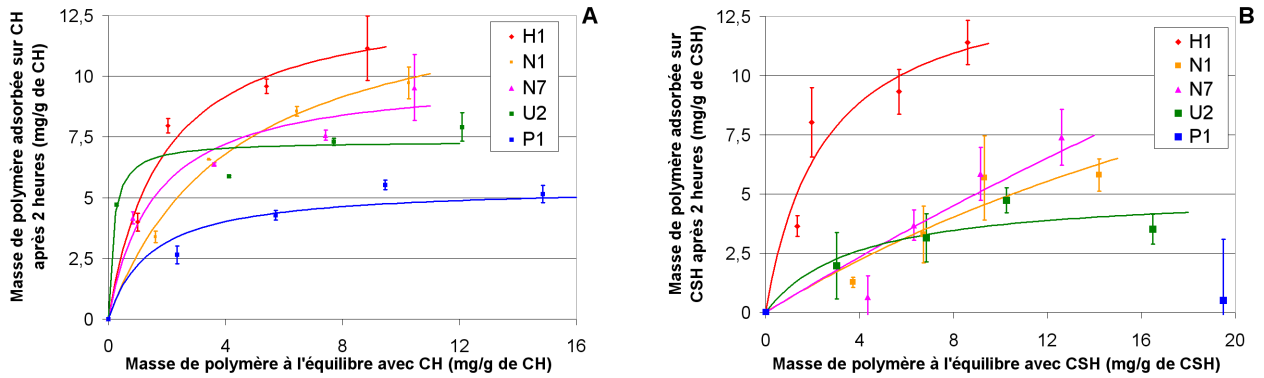


Figure 142 : Isotherme d'adsorption des adjuvants sur la portlandite (A) et le C-S-H (B)

Chaque courbe est ajustée par une loi de type Langmuir (*équation 20*) avec m_{ads} la masse de polymère adsorbée par gramme de phase minérale, m_0 la masse de polymère adsorbée au plateau, C_q la concentration à l'équilibre et b le coefficient d'adsorption.

$$\frac{m_{ads}}{m_0} = \frac{C_q}{\frac{1}{b} + C_q}$$

Equation 20 : Isotherme d'adsorption de type Langmuir

Les paramètres m_o et b sont récapitulés pour chaque isotherme dans le *tableau 32*. Les valeurs des paramètres pour l'adsorption des polymères N1 et N7 sur le C-S-H montrent que les solutions trouvées pour obtenir une isotherme de Langmuir ne sont pas pertinentes.

Tableau 32 : Paramètres m_o et b des isothermes d'adsorption de type Langmuir

Polymère	m_o pour l'adsorption sur CH	$1/b$ pour l'adsorption sur CH	m_o pour l'adsorption sur CSH	$1/b$ pour l'adsorption sur CSH
HEC H1	13,38	1,84	14,34	2,48
HEC N1	10,1	1,6	22,23	36,19
HEC N7	10,02	1,56	61,53	101,21
MHPC U2	7,32	0,16	5,12	3,85
MHPC P1	5,47	1,46	4,67	3,46

II Hydratation du C_3S avec $[Ca(OH)_2]$ égale à 10, 15 et 20 mM

Durant le Chapitre V, l'hydratation du C_3S dans des solutions de $[Ca(OH)_2]$ de 15 et 20 mM est examinée. Les résultats obtenus pour une $[Ca(OH)_2]$ de 10 mM confirment les hypothèses émises sur la modification de la croissance du C-S-H (*figure 143*).

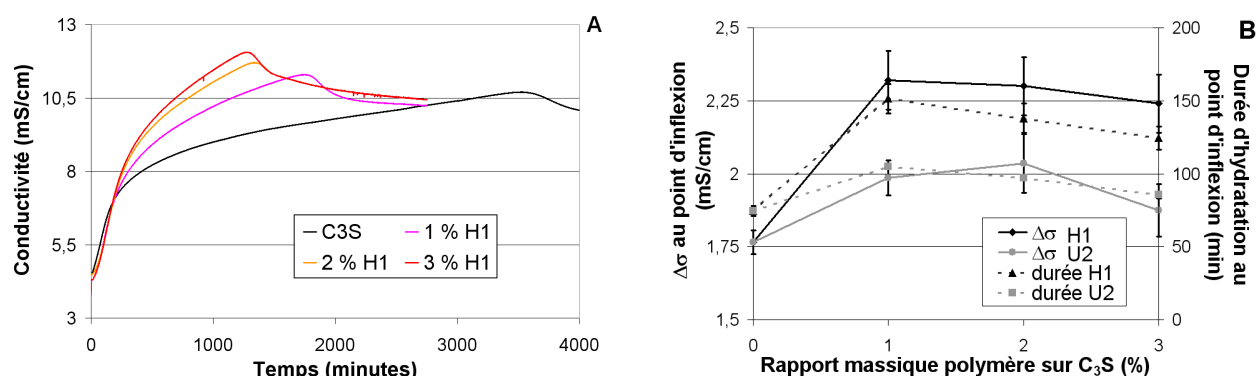


Figure 143 : Hydratation du C_3S avec $L/s = 100$, $[Ca(OH)_2] = 10$ mM et différents P/C (A) et caractéristiques du point d'inflexion conductimétrique en fonction du rapport P/C (B)

En outre, seuls les profils conductimétriques de l'hydratation du C_3S avec le HEC H1 sont reportées dans le Chapitre V. Ainsi, les courbes conductimétriques correspondant à l'hydratation avec U2 et H1 sont détaillées dans les figures 144, 145 et 146.

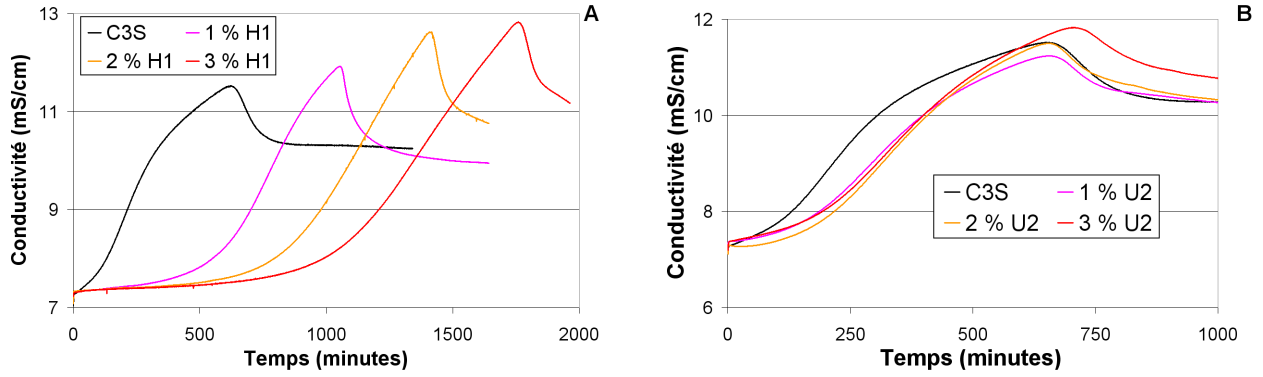


Figure 144 : Hydratation du C_3S avec $L/s = 100$, $[Ca(OH)_2] = 10$ mM avec H1 (A) et U2 (B)

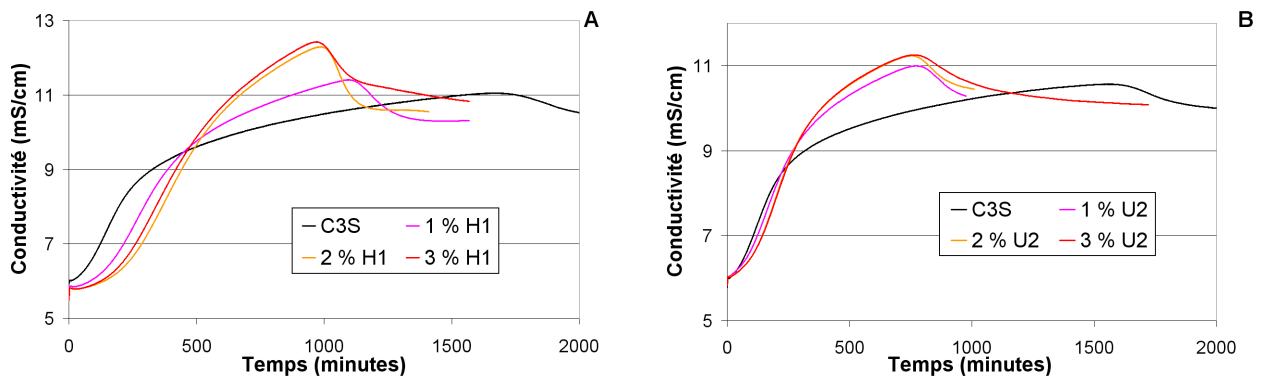


Figure 145 : Hydratation du C_3S avec $L/s = 100$, $[Ca(OH)_2] = 10$ mM avec H1 (A) et U2 (B)

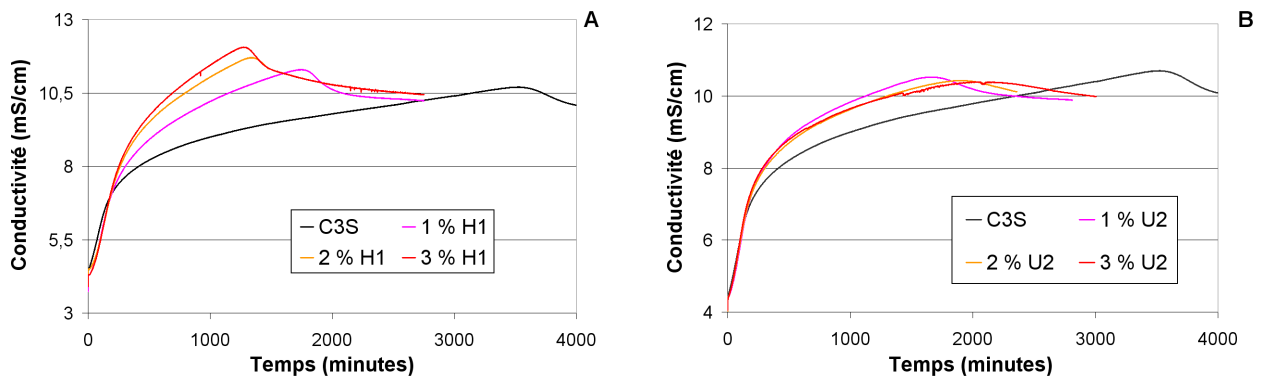


Figure 146 : Hydratation du C_3S avec $L/s = 100$, $[Ca(OH)_2] = 10$ mM avec H1 (A) et U2 (B)

III Hydratation du ciment avec ajout différé d'éther de cellulose

Même si seuls les résultats concernant le HEC H1 sont examinés dans le Chapitre V, des ajouts différés d'éther de cellulose ont été réalisés pour les MHPC U2 et P1, et les HEC N1 et N7. De manière analogue à ce qui est observé pour H1 (cf. au Chapitre V la *figure 95*), les résultats illustrés sur les *figures 147* et *148* montrent un changement instantané de la pente conductimétrique dès que l'ajout d'éther de cellulose est effectué.

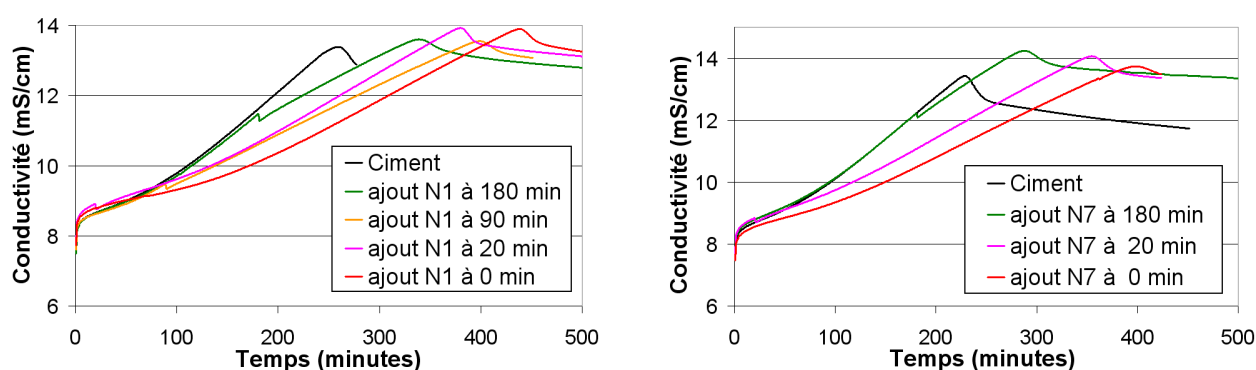


Figure 147 : Hydratation du ciment avec ajout retardé des HEC N1 et N7 avec $L/s = 20$, $P/C = 2\%$ et $[Ca(OH)_2] = 20\text{ mM}$

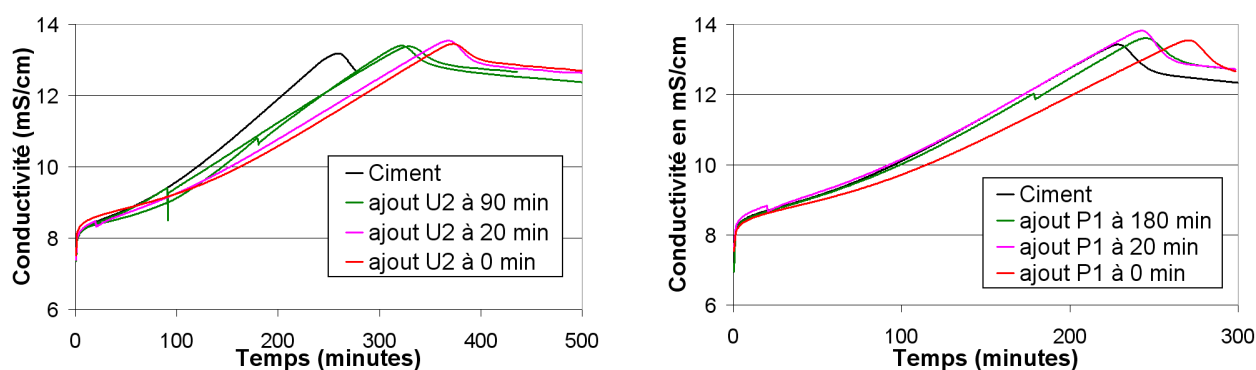


Figure 148 : Hydratation du ciment avec ajout retardé des MHPC U2 et P1 avec $L/s = 20$, $P/C = 2\%$ et $[Ca(OH)_2] = 20\text{ mM}$

IV Observation par microscopie à force atomique

L'observation par microscopie à force atomique de l'hydratation *in situ* d'un comprimé de C_3S est réalisée. Les observations montrent, qu'en absence d'adjuvant, une couche continue se forme rapidement sur une zone de $400\ \mu m^2$ du comprimé de C_3S (*figure 149*). Au contraire en présence de H1, la formation de la couche est ralentie (*figure 150*). Pour des durées d'hydratation importantes, en présence d'éther de cellulose les îlots de croissance formés ne recouvrent pas toute la zone de $400\ \mu m^2$ du comprimé de C_3S . Toutefois, un doute persiste sur la nature de la couche formée (C-S-H ou $CaCO_3$). Pour vérifier si les éthers de cellulose ralentissent la formation de la couche continue de C-S-H, ainsi que la vitesse de croissance de C-S-H parallèle à la surface du C_3S , il convient de réaliser des expériences d'AFM sous boîte à gants pour être certain d'observer la précipitation du C-S-H.

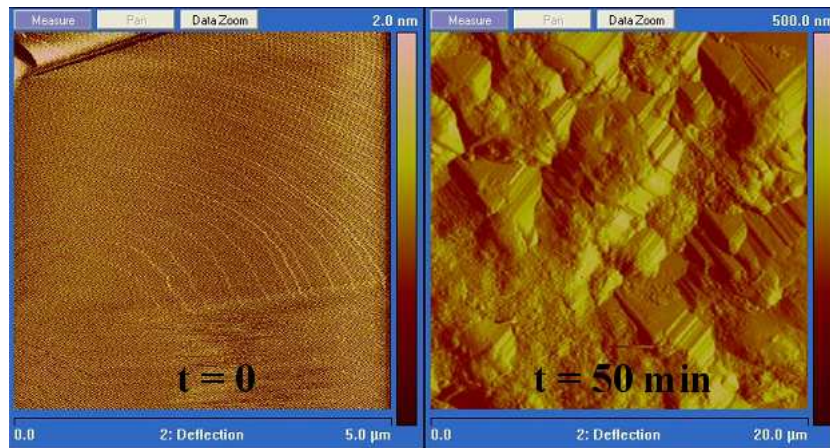


Figure 149 : Observation par AFM de l'hydratation *in situ* d'un comprimé de C_3S par une solution de $[Ca(OH)_2] = 20\text{ mM}$

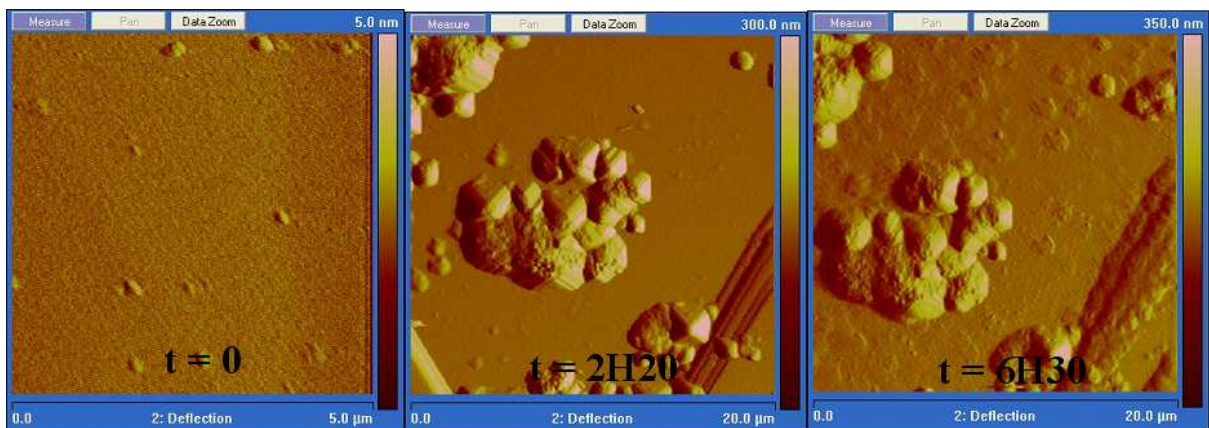


Figure 150 : Observation par AFM de l'hydratation *in situ* d'un comprimé de C_3S par une solution de $[Ca(OH)_2] = 20\text{ mM}$ en présence d'éther de cellulose H1 à 1 g.L^{-1}

V Impact des éthers de cellulose sur l'hydratation en pâte de ciment

L'étude en pâte de ciment a été réalisée sur le panel de 5 éthers de cellulose usuellement employés : les HEC H1, N1, N7 et les MHPC U2 et P1. Néanmoins, seul le cas des molécules U2 et H1 est traité en détail dans le corps du mémoire. Ce paragraphe regroupe donc l'ensemble des résultats expérimentaux concernant l'hydratation en pâte de ciment adjuvantée avec des éthers de cellulose.

V.1 Suivi de l'hydratation par calorimétrie isotherme

Les suivis calorimétriques des pâtes de ciment adjuvanté montre un pic majeur de flux de chaleur, ainsi qu'un pic de faible intensité dans le cas de l'hydratation avec les adjuvants H1, U2, N1 et N7 (*figure 151*). Ce pic mineur de flux de chaleur se situe toujours avant le pic principal, hormis pour l'adjuvant N7 qui semble avoir un comportement assez singulier.

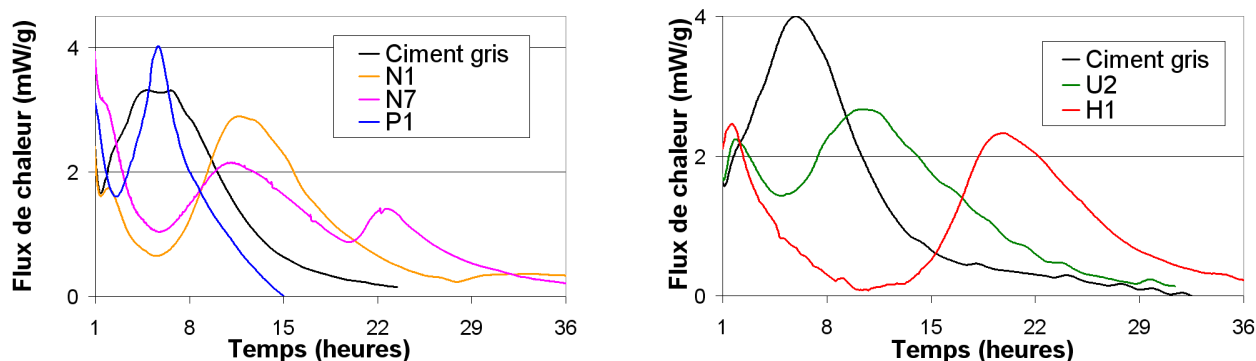


Figure 151 : Calorimétrie isotherme à 25 °C de l'hydratation en pâte de ciment avec mélange externe, $L/s = 0,4$ et $P/C = 0,5 \%$

Les caractérisations par diffractométrie des rayons X, spectrométrie infra-rouge et l'analyse thermique ont également été entrepris. Ces techniques ont été utilisées pour déterminer les réactions d'hydratation auxquelles correspondent les différents pics de flux de chaleur observés par calorimétrie isotherme.

V.2 Suivi de l'hydratation par diffractométrie des rayons X

Le suivi de l'hydratation par diffractométrie des rayons X, permet de quantifier qualitativement la consommation du gypse et du C_3S , ainsi que la formation de l'ettringite et de la portlandite. Pour ce faire, des stoppages de l'hydratation en pâte de ciment sont réalisés à des échéances judicieusement choisies d'après le suivi calorimétrique de chaque formulation. En effet, chaque stoppage correspond au sommet ou à la base d'un pic calorimétrique. Les résultats sont représentés sur la *figure 152*.

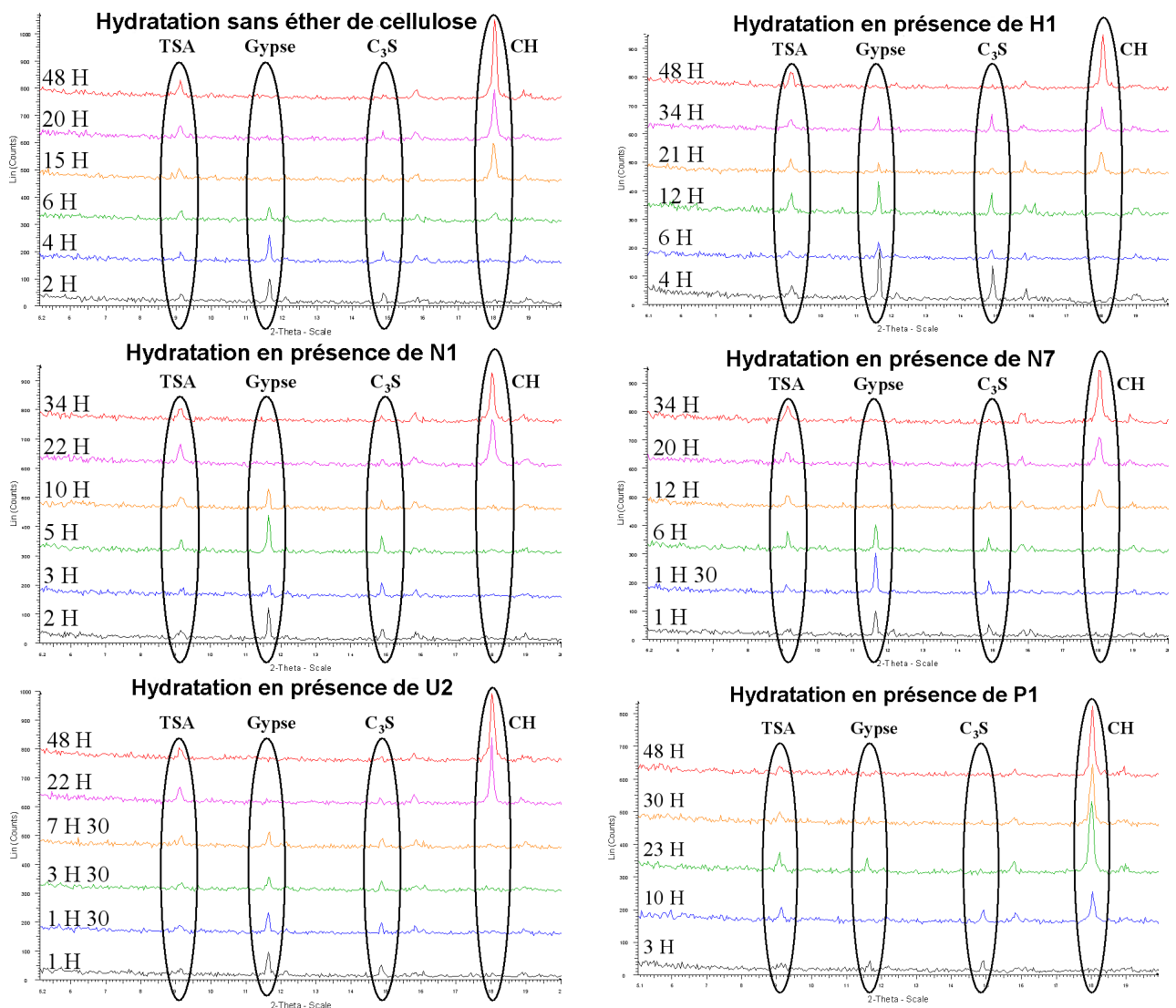


Figure 152 : Diffractogrammes des stoppages d'hydratation avec $L/s = 0,4$ et $P/c = 0,5 \%$

Pour les différentes formulations en éther de cellulose étudiées, il apparaît que la base du pic principal d'hydratation semble correspondre avec le début de la précipitation de la portlandite. En suivant le décalage du pic principal de flux de chaleur, il est donc possible de quantifier le retard sur l'hydratation des phases silicates induit par les éthers de cellulose.

V.3 Suivi de l'hydratation par spectrométrie infra-rouge

La spectrométrie infra-rouge permet de suivre qualitativement la formation des CH à travers la bande à 3640 cm^{-1} caractéristique de la vibration $\nu\text{-OH}$. Il apparaît que le pic calorimétrique majeur correspond à la formation massive de CH (*figure 153*).

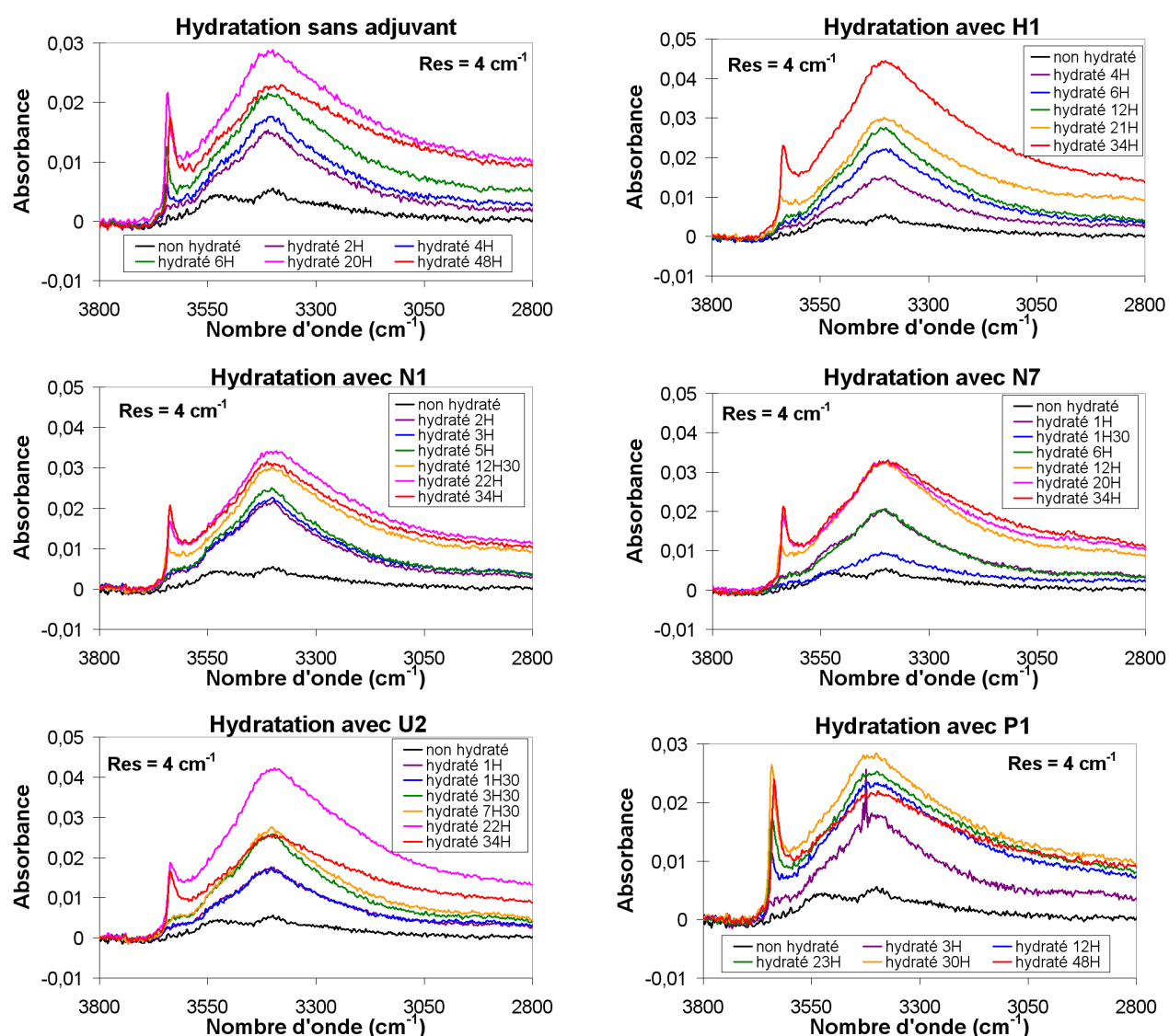


Figure 153 : Spectres IR (mode ATR) des stoppages d'hydratation avec $L/s = 0,4$ et $P/C = 0,5\%$

V.3.a Suivi de l'hydratation par analyse thermique

Contrairement aux techniques qualitatives que sont la diffractométrie des rayons X (à cause de la présence de phases amorphes) et la spectrométrie infra-rouge, l'analyse thermique est une technique quantitative. En particulier, la teneur en portlandite des échantillons de ciment hydraté est déterminée (*figure 154*) et les courbes cinétiques de formation de la portlandite sont tracées (*figure 103* au Chapitre V). Il semble une nouvelle fois que le pic calorimétrique majeur correspond à l'hydratation des phases silicates.

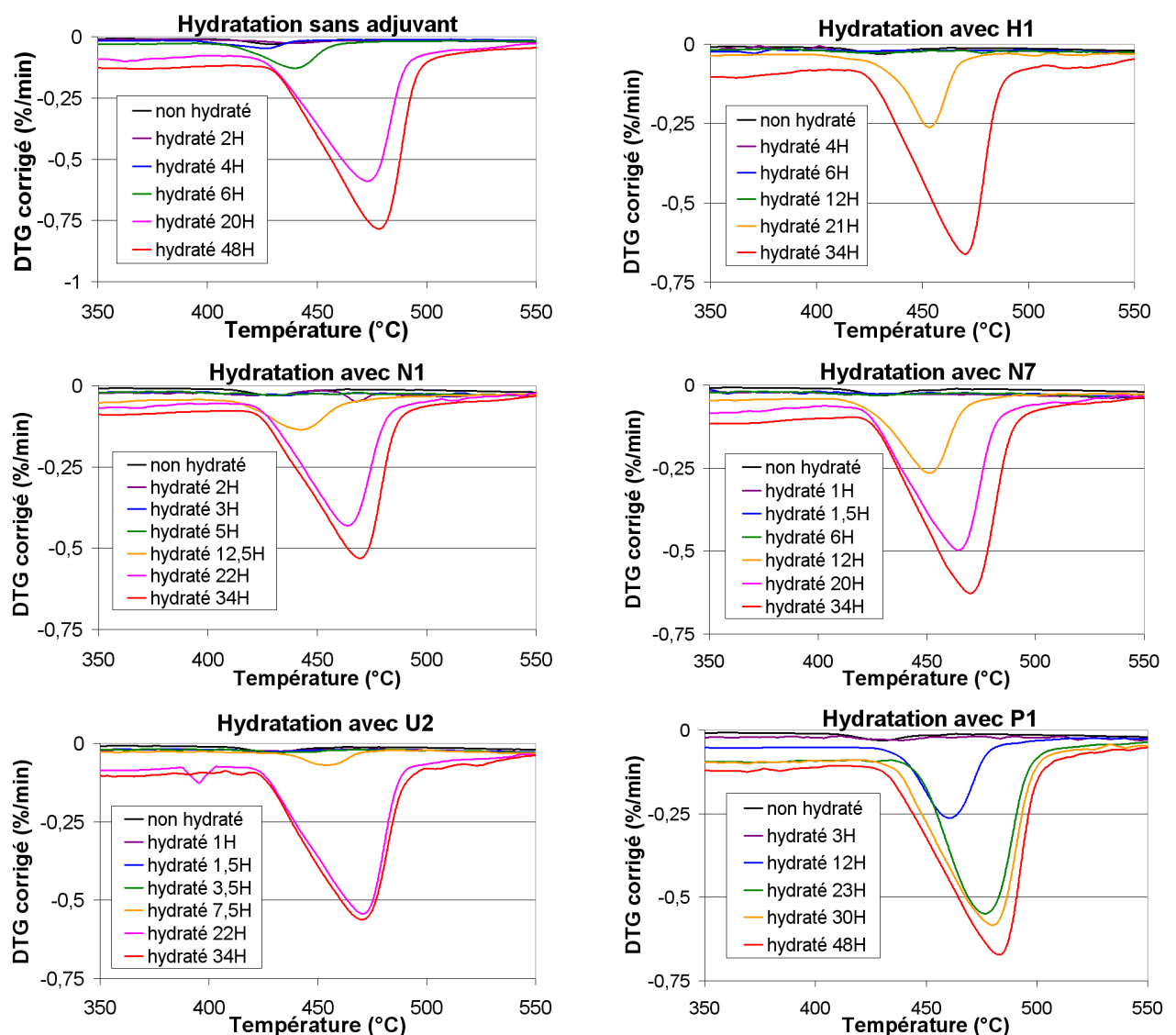


Figure 154 : Thermogrammes des stoppages d'hydratation avec $L/s = 0,4$ et $P/c = 0,5 \%$ (programmation linéaire de température de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ sous balayage d'argon)

Étude de la microstructure par tomographie X et analyse d'images

I Traitement d'images 2D pour la détermination des macropores d'un matériau cimentaire

Le traitement d'images est réalisé sur des clichés à deux dimensions. Les échantillons sont des pâtes de ciment durcies. L'analyse d'images a pour objectif de caractériser la taille et le nombre des macropores présents dans l'échantillon, en fonction de l'éther de cellulose initialement introduit. Les opérations de traitement d'images sont effectuées pour cette étude à 2D avec le logiciel Aphelion[®] de la société Adcis. Le traitement d'images comprend plusieurs étapes :

✓ Uniformisation des niveaux gris dans les phases "matrice cimentaire" et "pores"

Des corrections sur les images brutes sont apportées avant de réaliser les mesures de taille des pores. Les images sont ainsi préalablement "nettoyées". Sans cette étape préalable, le seuillage des images sera de mauvaise qualité. Afin d'uniformiser le niveau de gris dans la phase "matrice cimentaire" et dans la phase "pores", un premier traitement est réalisé pour éliminer les imperfections. Pour ce faire, une ouverture d'un élément structurant, un octaèdre de taille 1, est appliquée aux images. L'ouverture est une opération morphologique enchaînant successivement une érosion et une dilatation.

L'érosion et la dilatation consistent à déplacer un élément structurant de façon à ce que son origine passe par toutes les positions de l'image. Pour chaque position, les valeurs prises par les pixels inclus dans le domaine de l'élément structurant sont comparées. Le pixel central prendra soit la valeur minimale (lors d'une érosion) soit la valeur maximale (lors d'une dilatation). Si les objets (en occurrence des pores) sont trop petits pour contenir l'élément structurant, alors ils sont éliminés par érosion. Lorsque la dilatation est ensuite effectuée, ces pores trop petits ne seront pas re-crés, alors que les autres seront parfaitement reconstitués. L'opération de morphologie mathématique d'ouverture peut donc s'assimiler à un tamisage, dont la maille du tamis correspond à la taille et à la forme de l'élément structurant choisi. Les "tâches" sur les images, qui étaient en fait des pixels isolés, sont donc éliminées et les phases "matrice cimentaire" et "pores" deviennent plus uniformes. Idéalement, un "bon nettoyage" permet de distinguer facilement sur l'histogramme des niveaux de gris, les différentes phases que l'on veut identifier.

✓ Seuillage et traitement statistique

Maintenant qu'un filtrage a été réalisé, il est possible de seuiller les images. Cependant une question s'impose : comment savoir si le niveau de seuillage est correctement choisi ? En effet, un sur-seuillage augmentera la taille de la matrice minérale, alors qu'un sous-seuillage augmentera la taille des pores. Dans les deux cas, les calculs de distribution de la taille des pores seront faussés. Dès lors l'idée du seuillage automatique s'impose. Si le "nettoyage" des images est satisfaisant, il s'avère alors facile, à partir de l'histogramme des niveaux de gris de l'image, de séparer précisément les deux pics correspondant pour l'un aux niveaux de gris de la matrice minérale, et pour l'autre aux niveaux de gris des pores (*figure 155*). À partir des images seuillées, le logiciel Aphelion[®] calcule les surfaces des taches blanches correspondant à la phase "pores". Il est alors possible de revenir à la taille des pores et appliquer des traitements statistiques pour représenter en fonction du diamètre des pores, la fréquence par classe (soit le nombre de pores compris dans une fourchette assez restreinte de diamètres de pores) ou la fréquence volumique (soit le volume des pores compris dans une fourchette assez restreinte de diamètres de pores). Idéalement, une correction (de type "matrice de Saltikov") devrait être appliquée pour calculer le diamètre des pores à partir de la distribution des surfaces 2D [Coster et al., 1985].

II Principe de la micro-tomographie X par rayonnement synchrotron

La tomographie X permet d'obtenir des images tridimensionnelles au coeur des matériaux. Elles dévoilent ainsi toutes les caractéristiques de la microstructure du matériau qui modifient le coefficient d'atténuation ou l'indice optique le long du cheminement emprunté par un faisceau X. L'utilisation de la source synchrotron de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) a permis d'atteindre une résolution de l'ordre du micromètre.

Avec le soutien technique et humain de la FédéRAMS (Fédération CNRS 2145 "Matériaux de Structure et Propriétés d'Usage" dont fait partie notre laboratoire le LPMG) des expériences de micro-tomographie ont été réalisées sur la ligne ID 19 de l'ESRF. Une campagne de microtomographie X à acquisition rapide sur des pâtes de ciment à l'état frais, et de tomographie X à haute résolution des pâtes de ciment à l'état durci ont été entreprises. Le dispositif mis au point à l'ESRF tire parti des propriétés physiques du rayonnement X émis tangentiellement par les électrons accélérés dans l'anneau du synchrotron.

L'énergie du faisceau monochromatisé varie typiquement de quelques keV à 100 keV. Après le positionnement de l'échantillon sur la platine du goniomètre pour assurer un déplacement purement horizontal de tout point de l'échantillon par rotation, le faisceau monochromatique traverse l'échantillon. Le faisceau transmis est ensuite recueilli par une caméra CCD de 1024×1024 ou 2048×2048 pixels. Une image radiographique appelée projection est ainsi formée. Selon le champ de vue souhaité et la caméra utilisée, la résolution varie entre 0,4 et 40 μm . Suivant la résolution, plusieurs centaines de projections sont réalisées, chacune étant effectuée pour un angle de rotation différent.

Les matériaux cimentaires frais ont la particularité de présenter des évolutions de microstructure très rapides. Ainsi, des compromis ont permis de réaliser une durée de scan rapide (de l'ordre de 90 secondes), pour une résolution de 2,8 μm et un champ de vue de 2,8 mm. L'évolution au cours du temps de la microstructure des échantillons cimentaires frais peut ainsi être suivie avec une grande précision [Boller et al., 2006].

III Traitement d'images 3D sur les matériaux cimentaires à l'état frais

Nous avons travaillé sur des pâtes de ciment dont le rapport massique eau sur ciment est de 0,5 et le rapport polymère sur ciment de 0,5 %. Le gâchage et le malaxage sont réalisés suivant le protocole habituel. Ensuite, la pâte de ciment est introduite dans un moule cylindrique de diamètre intérieur 2,6 mm et 10 mm de haut. Cette taille d'échantillon est nécessaire au regard du champ de vue de 2,8 mm pour les expériences de microtomographie à acquisition rapide. L'évolution de la microstructure au cours des premières 45 minutes après le gâchage, avec une résolution de 2,8 μm , est ainsi réalisée.

Au regard de la taille importante des fichiers générés lors de la tomographie X à l'ESRF, et des moyens informatiques dont nous pouvions disposer rapidement au laboratoire, les images de tomographie ont été traitées non pas avec le logiciel Aphelion[®] mais avec le logiciel ImageJ. Le traitement d'image se décompose en plusieurs étapes :

✓ Uniformisation des niveaux gris et Seuillage

À partir des images brutes illustrées sur les figures 156, 157, 158, 159 et 160, les images sont d'abord "nettoyées". L'objectif de ce nettoyage est d'uniformiser les niveaux de gris correspondant aux phases "pores" et "matrice cimentaire". Ainsi, une fermeture puis une ouverture avec un élément structurant octaédrique de dimension 3 sont réalisées. Ces deux opérations reviennent à effectuer successivement une dilatation, une érosion, une seconde érosion, puis une seconde dilatation. Ces traitements préalables ont été effectués en modifiant différents plugins développés par l'ESRF (Elodie Boller) et l'INSA de Lyon (Andrew King et Eric Maire).

La différence entre l'image brute et l'image nettoyée est visible sur les histogrammes des niveaux de gris (figure 155). Très clairement, deux populations de niveaux de gris correspondant aux phases "pores" et "matrice cimentaire" apparaissent. Le seuillage de l'image est alors facilement réalisé à partir des histogrammes de niveaux de gris. Plus précisément, le seuillage est effectué sur le pic correspondant aux niveaux de gris des pores.

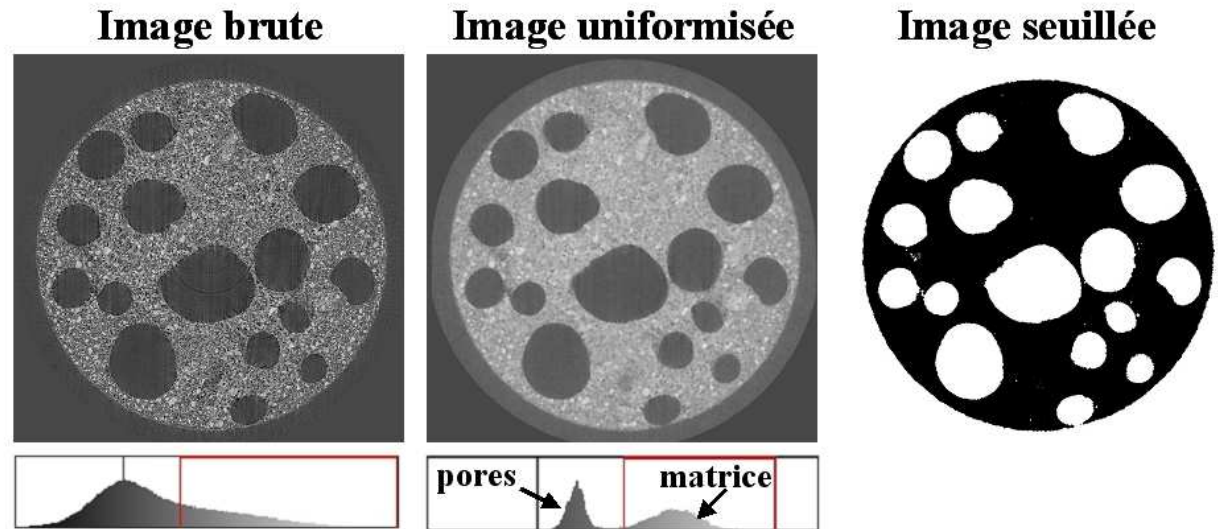


Figure 155 : Uniformisation des niveaux de gris et seuillage des images

✓ Labellisation et traitement statistique

Les images sont alors traitées à l'aide d'outils d'analyse morphologique 3D. En partenariat avec plusieurs partenaires (dont le laboratoire LTSI de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne), nous avons utilisés des algorithmes initialement développés pour un contexte applicatif différent [Parra-Denis et al., 2005]. Ces outils permettent de réaliser une analyse statistique de la forme des pores en élaborant un modèle paramétrique décrivant la forme des pores à partir des données morphologiques 3D mesurés sur les images de microtomographie [Parra-Denis, 2005].

Cette analyse tridimensionnelle des formes permettent d'extraire des données quantitatives intéressantes telles que le volume, la surface, les mesures géodésiques, l'indice de sphéricité et de compacité, etc. Une étude de la distribution statistique volumique des pores est également envisagé. Néanmoins ce travail d'analyse morphologique 3D qui a débuté durant mes travaux de doctorat n'est pas encore achevé et se poursuit actuellement au laboratoire.

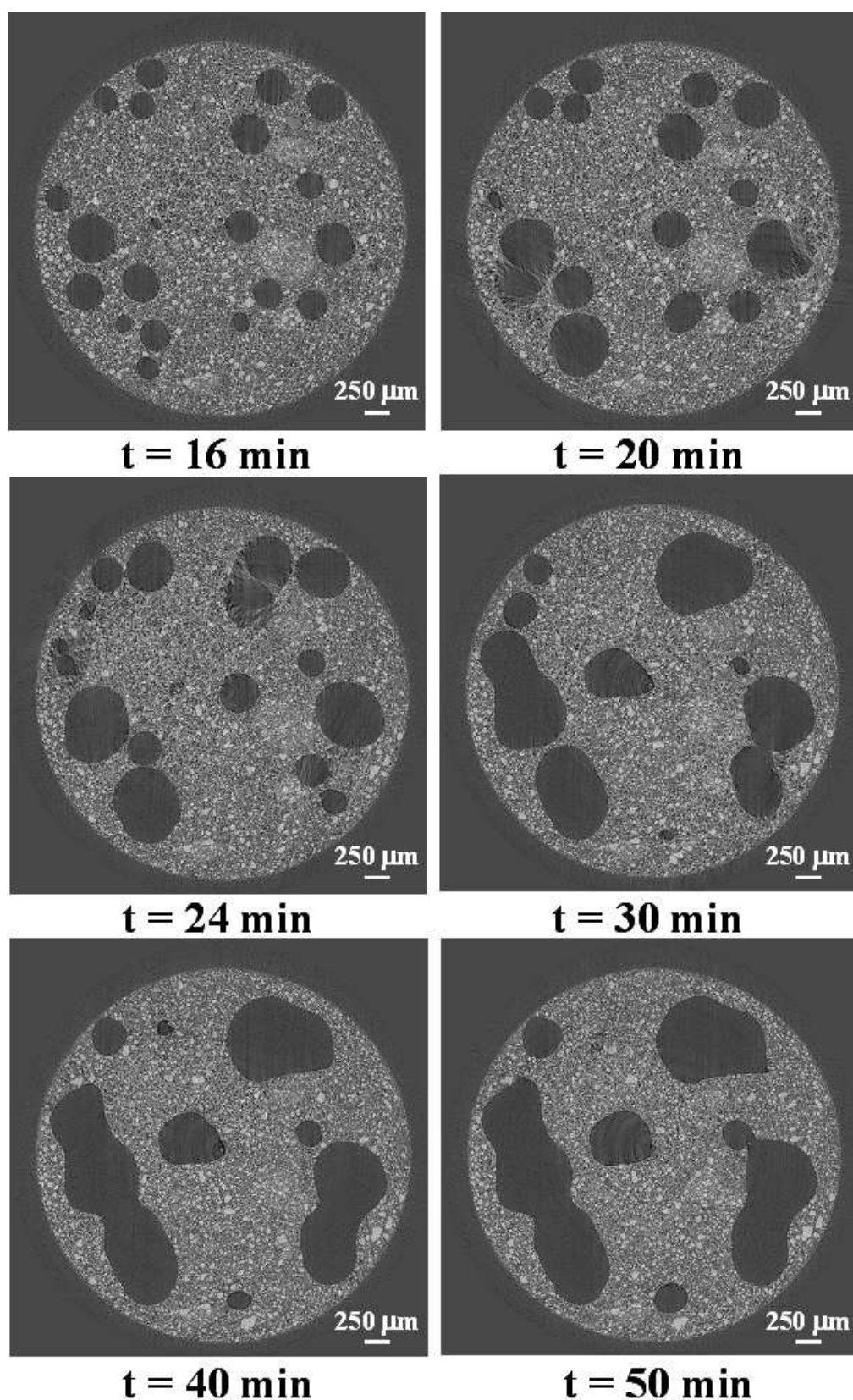


Figure 156 : Evolution de la microstructure d'une pâte de ciment non adjuvanté en fonction du temps d'hydratation avec un L/s de 0,5. Vues 2D d'un même endroit de l'échantillon réalisées par microtomographie X à acquisition rapide avec une résolution de $2,8 \mu\text{m}$

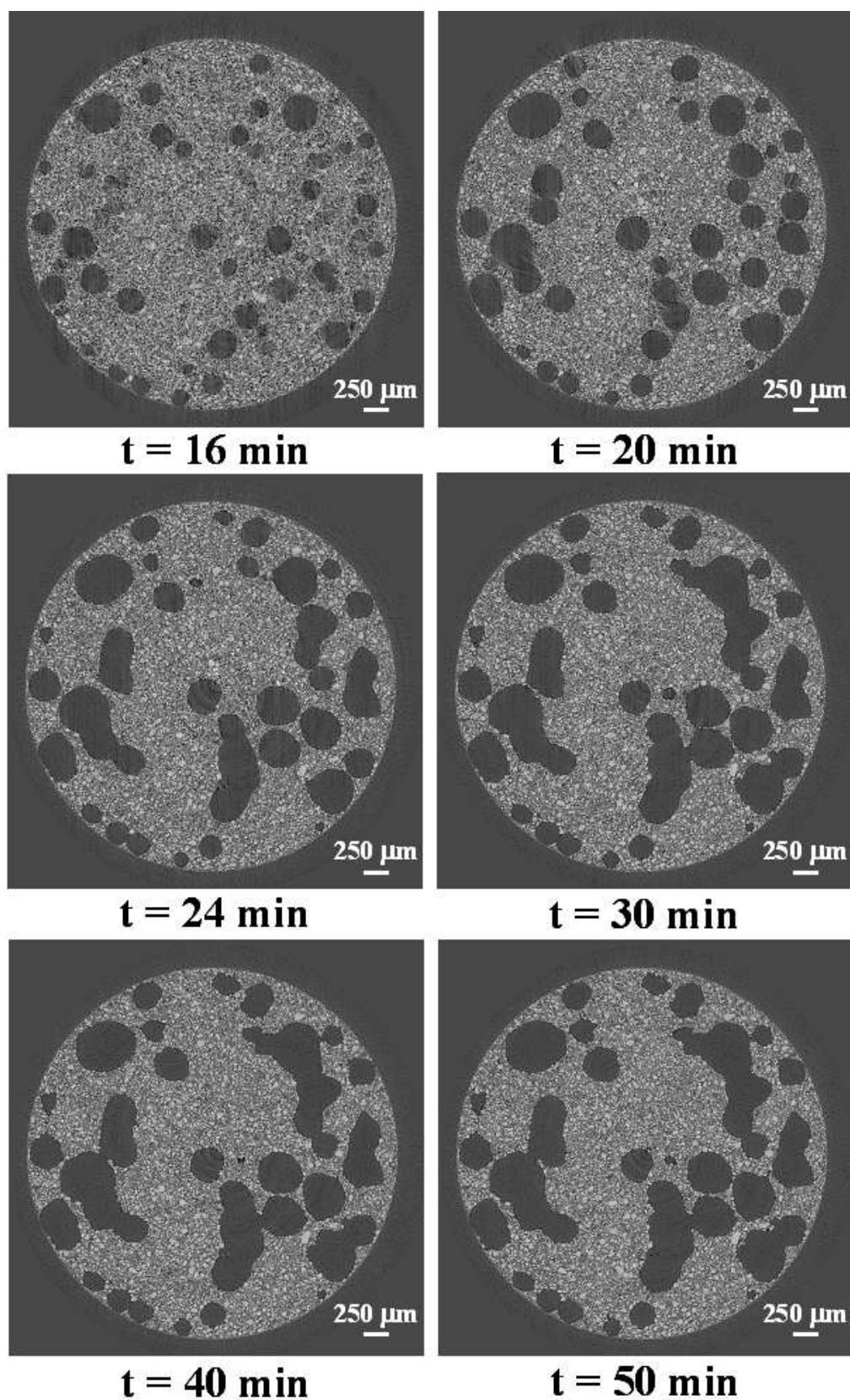


Figure 157 : Evolution de la microstructure d'une pâte de ciment adjuvanté avec H1 en fonction du temps d'hydratation avec un L/s de 0,5 et un P/c de 0,5 %. Vues 2D d'un même endroit de l'échantillon réalisées par microtomographie X à acquisition rapide avec une résolution de 2,8 μm

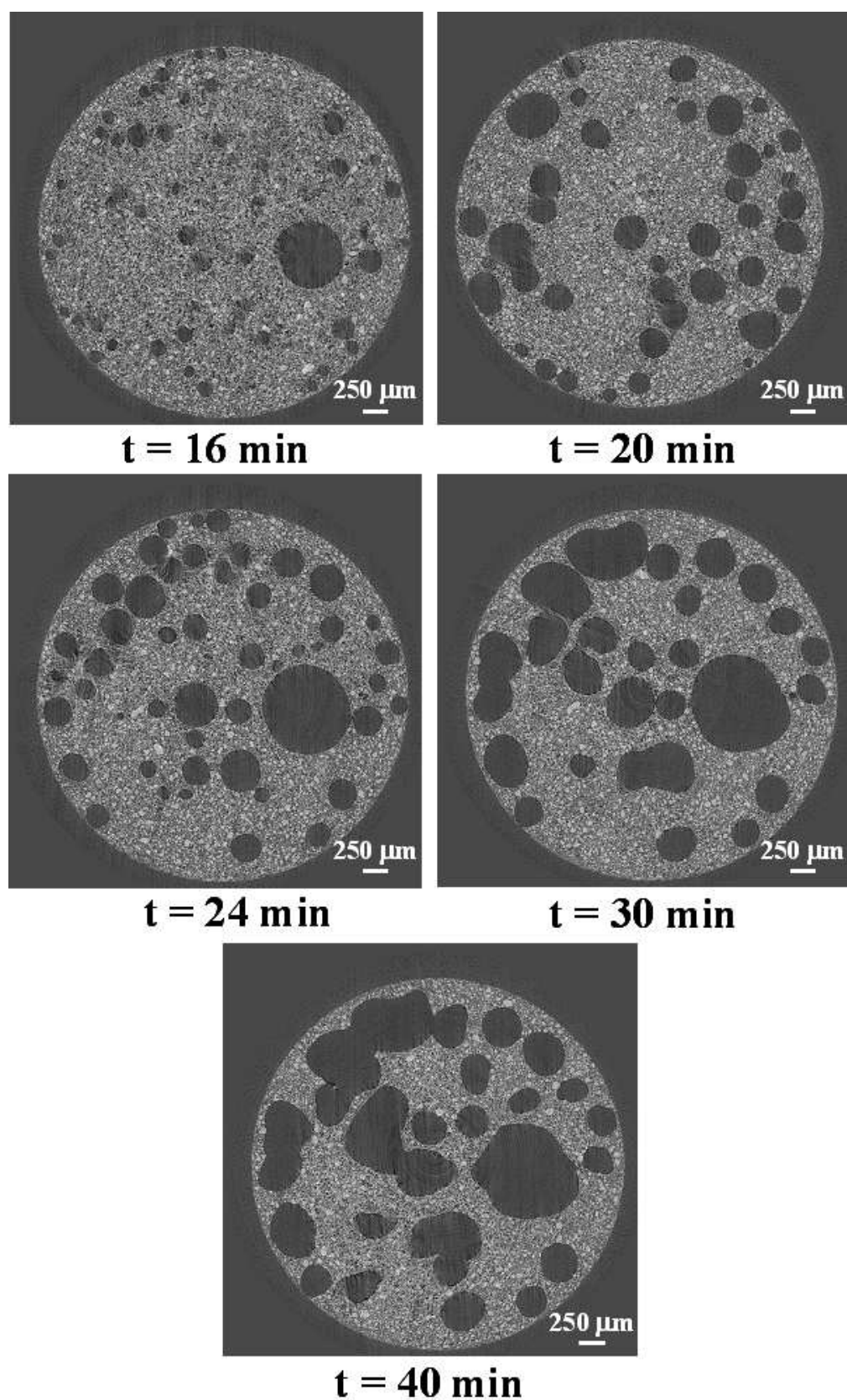


Figure 158 : Evolution de la microstructure d'une pâte de ciment adjuvanté avec N7 fonction du temps d'hydratation avec un L/s de 0,5 et un P/C de 0,5 %. Vues 2D d'un même endroit de l'échantillon réalisées par microtomographie X à acquisition rapide avec une résolution de 2,8 μm

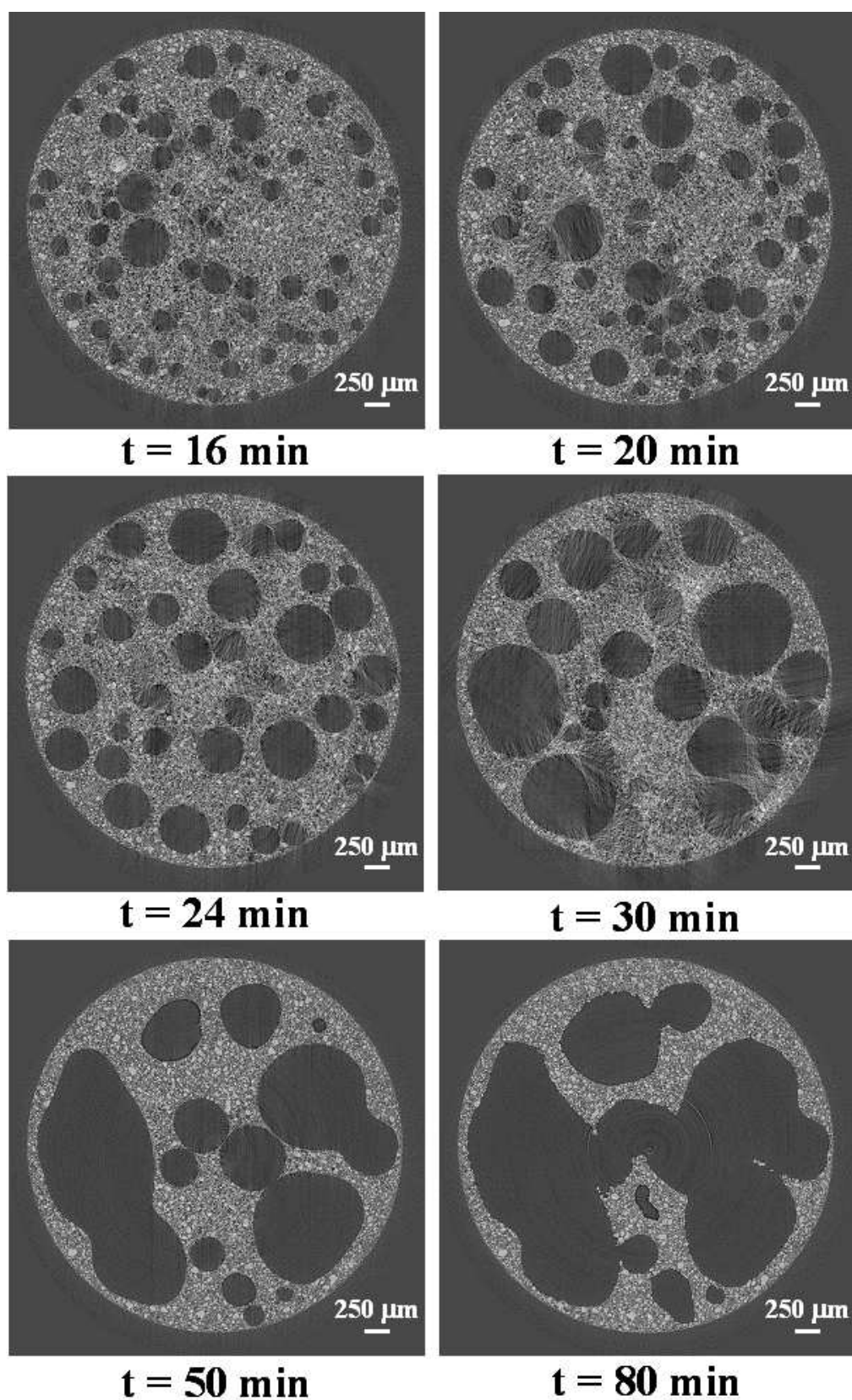


Figure 159 : Evolution de la microstructure d'une pâte de ciment adjuvanté avec U2 en fonction du temps d'hydratation avec un L/s de 0,5 et un P/c de 0,5 %. Vues 2D d'un même endroit de l'échantillon réalisées par microtomographie X à acquisition rapide avec une résolution de 2,8 μm

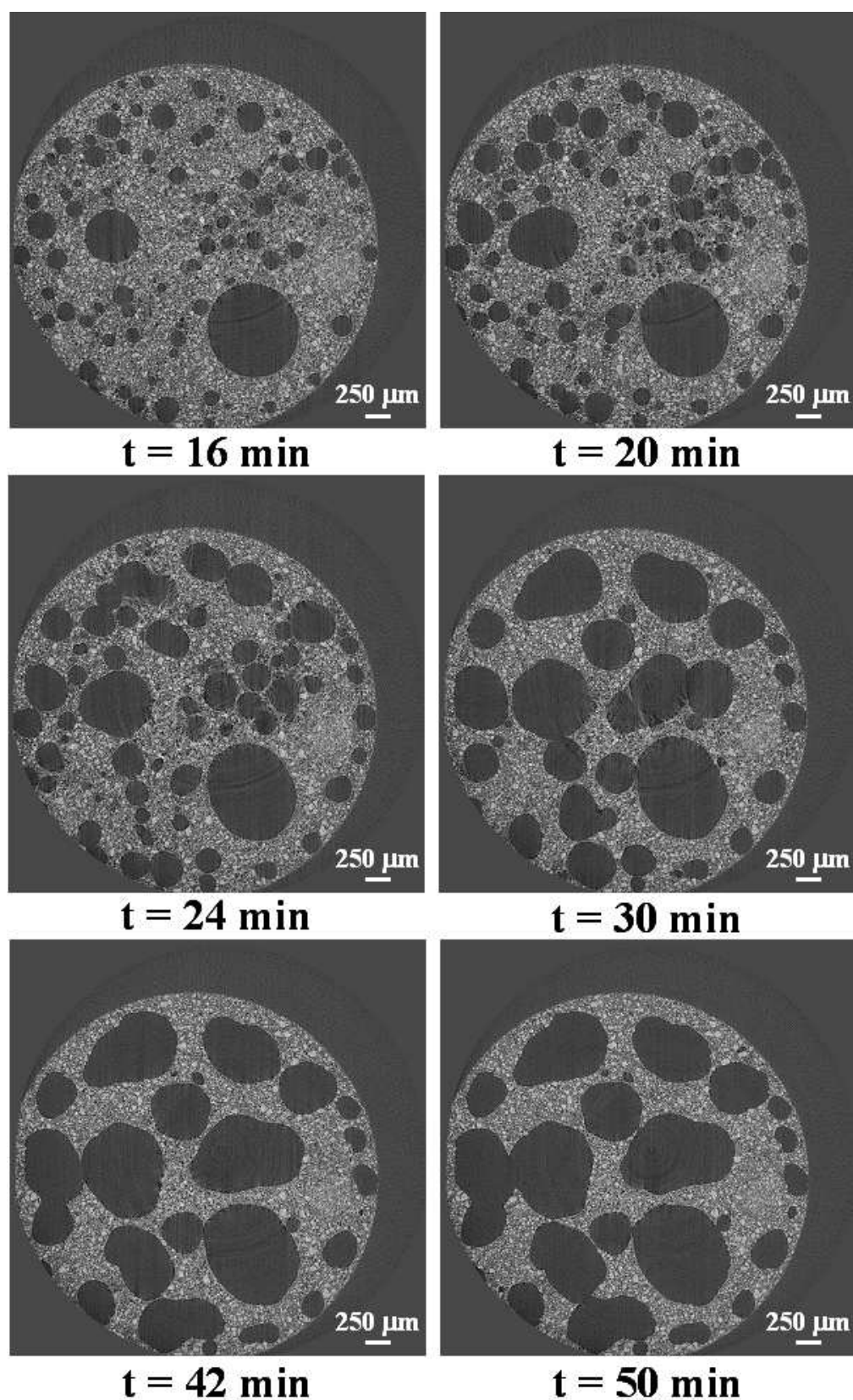


Figure 160 : Evolution de la microstructure d'une pâte de ciment adjuvanté avec P1 en fonction du temps d'hydratation avec un L/s de 0,5 et un P/C de 0,5 %. Vues 2D d'un même endroit de l'échantillon réalisées par microtomographie X à acquisition rapide avec une résolution de $2,8 \mu\text{m}$

Modélisation de la cinétique de décomposition thermique de l'ettringite

Au cours de l'étude, nous avons été confrontés à la problématique de la quantification par analyse thermique de la teneur en C-S-H et en ettringite d'un échantillon de ciment hydraté (Annexe G). Dans cette optique, il est apparu nécessaire d'améliorer notre compréhension du mécanisme de décomposition thermique de l'ettringite, qui reste à l'heure actuelle mal compris. C'est pourquoi, ce chapitre propose une modélisation cinétique de la décomposition thermique de l'ettringite en métaettringite.

I Données bibliographiques sur l'ettringite

L'ettringite (noté TSA) cristallise dans un réseau hexagonal. Sa structure est formée de motifs de $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6, 12\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ parallèles à l'axe c (*figure 161*) [Moore et al., 1970]. Les ions sulfate et les molécules d'eau restantes se logent dans les espaces intercolonnaires.

Il est important de souligner le caractère zéolithique d'une partie des 32 moles d'eau par mole d'ettringite présentes dans la structure. Il est généralement admis que 2 ou 3 moles d'eau sur les 32 que compte l'ettringite présentent ce caractère zéolithique [Zhou et al., 2004; 2001]. En outre, même si globalement l'ettringite présente 32 moles d'eau, sa structure se compose de 26 moles d'eau et de fonctions hydroxyle.

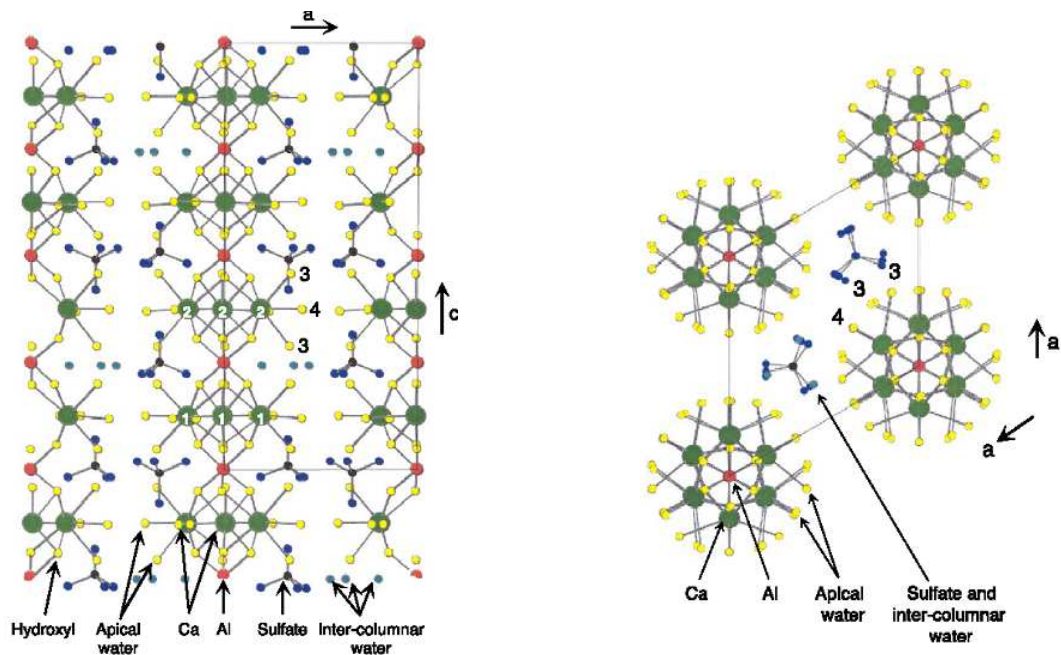


Figure 161 : Structure cristallographique de l'ettringite [Moore et al., 1970]

Peu de travaux ont été menés sur les mécanismes de décomposition thermique des hydrates du ciment. Une étude cinétique a été effectuée sur la déshydratation d'un hydrate alumineux de type AH_3 [Schmitt et al., 2000]. Mais la structure de cet hydrate AH_3 est éloigné de celle de TSA qui nous intéresse. D'autre part, la méthode de modélisation de cinétique hétérogène employée par ces auteurs fait intervenir une vitesse formée d'un produit d'une loi d'Arrhenius et d'une fonction analytique de type $(1-\alpha)^n$ (avec α le degré d'avancement de la décomposition). Cette méthode est critiquable et peut être mise en défaut dans le cas d'une compétition entre les processus de germination et de croissance.

Concernant spécifiquement le cas de l'ettringite, à notre connaissance la modélisation cinétique de sa décomposition thermique n'a pas fait l'objet d'étude précise. En revanche, des travaux récents sur la cinétique de cette décomposition apportent des informations précieuses pour le travail de modélisation entrepris [Zhou et al., 2004; 2001]. L'ettringite est thermiquement instable. Sa stabilité, comme pour tous les hydrates, doit être définie en fonction de la température, de la pression partielle en vapeur d'eau et des activités (notamment celle de l'eau influencée par des composés dissous). La stabilité de l'ettringite a déjà été étudiée dans le système chimique $CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O$ [Damidot et al., 1992]. Enfin, il est prouvé que l'ettringite se décompose entre 50 et 120 °C suivant la pression partielle en vapeur d'eau (*figure 162*) [Zhou et al., 2001].

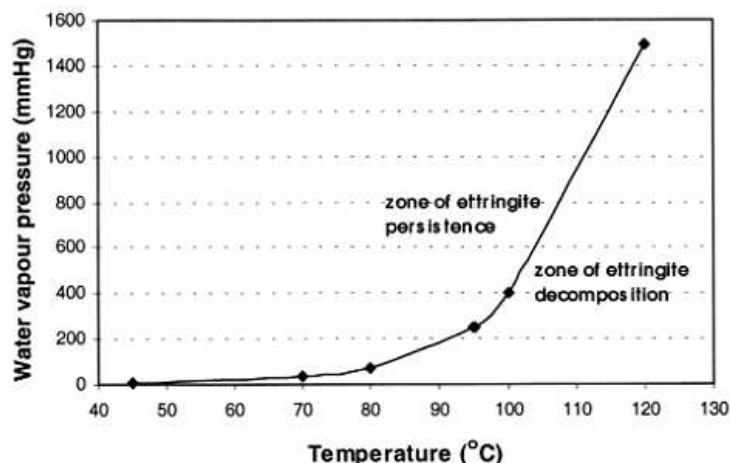


Figure 162 : Décomposition de TSA en fonction de P_{H_2O} [Zhou et al., 2001]

Ces auteurs prouvent également que pour une pression partielle donnée en vapeur d'eau, une température correspondant à la perte de l'eau zéolithique peut être définie. Cette perte se matérialise par un passage de 32 moles d'eau, à 30 moles d'eau par mole d'ettringite (on notera " n ", le nombre de moles d'eau par mole de composé). La *figure 163* illustre cette perte de 2 moles d'eau zéolithique par mole d'ettringite : à 40 °C pour une pression partielle en vapeur d'eau de 6 mm de mercure, et à 85 °C pour une pression de 400 mm de mercure.

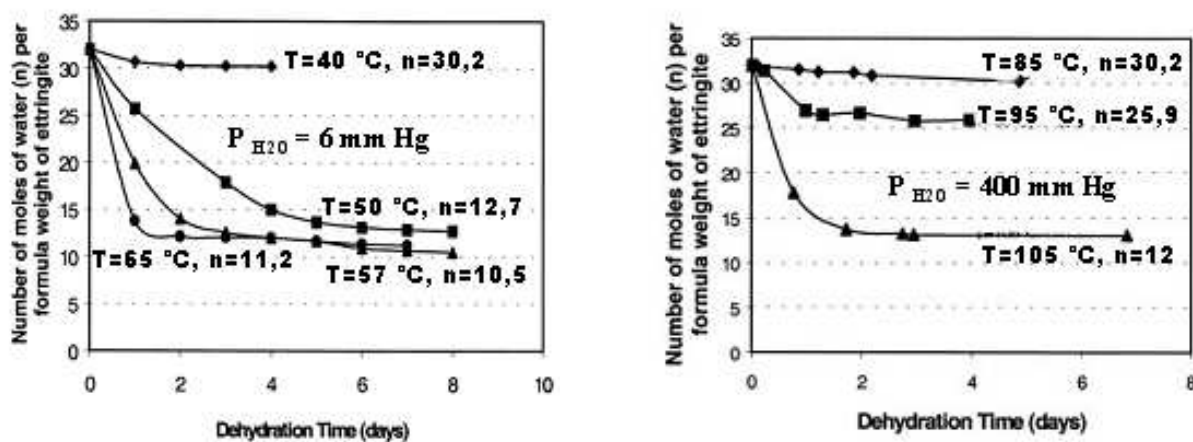


Figure 163 : Déshydratation isobare de TSA à différentes températures [Zhou et al., 2001]

Le produit obtenu par déshydratation de l'ettringite, à une température inférieure à 120 °C, est un composé stable possédant environ 12 moles d'eau (*figure 163*). Une étude s'est attachée à caractériser précisément ce composé appelé métaettringite. La métaettringite présente une structure cristallographique comme étant très proche de la despujolsite, si les atomes de manganèse remplacent les atomes d'aluminium (*figure 164*).

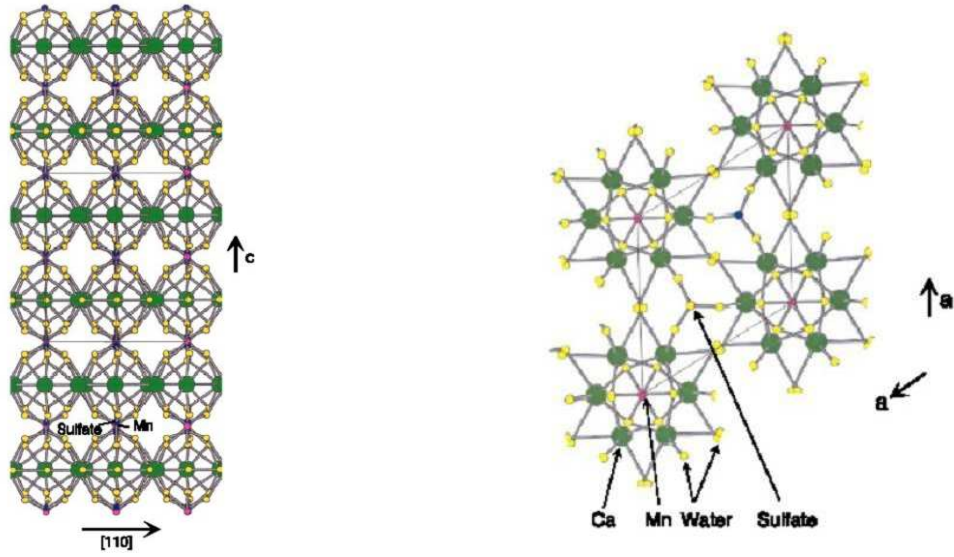


Figure 164 : Structure cristallographique de la despuljosite [Zhou et al., 2004]

II Démarche de la modélisation : théorie du ΦE

La modélisation de la cinétique de décomposition thermique d'un solide S1 qui se transforme en un solide S2 avec la formation d'un gaz G, correspond bien au cas de la transformation de l'ettringite en métaettringite avec départ de vapeur d'eau. L'objectif de la modélisation cinétique est la description quantitative des courbes cinétiques, donnant le degré d'avancement de la réaction en fonction du temps (noté $\alpha(t)$) et la vitesse (notée $\frac{d\alpha}{dt}(t)$). La transformation d'une phase solide S1, en une autre phase S2, fait intervenir deux processus distincts : la germination de la nouvelle phase S2 et sa croissance aux dépens de la phase S1. En règle générale, la germination se produit uniquement à la surface du grain tandis que la croissance fait intervenir des étapes interfaciales et de diffusion.

Dans la littérature, la vitesse est souvent décrite par le produit d'une loi d'Arrhenius et d'une fonction analytique (équation 21). Cette fonction du degré d'avancement, dépendant du mécanisme considéré pour la réaction solide-gaz, est généralement notée sous la forme $f(\alpha)$ [Sharp, 1966].

$$\frac{d\alpha}{dt}(t) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \times f(\alpha)$$

Equation 21 : Expression générale de la vitesse [Sharp, 1966]

Pourtant, l'équation 21 n'est valable que pour le cas de germination en volume (type Avrami) ou pour des modèles limites de germination ou de croissance instantanée. Écrire la vitesse sous cette forme, exclut toute possibilité de transformation mettant en jeu une compétition entre la germination et la croissance. En s'appuyant sur des mécanismes de croissance en étapes élémentaires, une expression de la vitesse sous la forme du produit des fonctions Φ et E est proposée (équation 22) [Soustelle et al., 1997].

$$\frac{d\alpha}{dt}(t) = \Phi(T, P) \times E(t, \Phi, \gamma)$$

Equation 22 : Expression générale de la vitesse [Soustelle et al., 1997]

La fonction Φ représente la réactivité surfacique de croissance de l'étape limitante. Elle dépend du mécanisme réactionnel et s'exprime en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. La fonction d'espace E dépend de l'évolution au cours du temps de la zone réactionnelle où se produit l'étape limitante de croissance. Elle s'exprime en $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$. La fonction γ est la fréquence surfacique de germination et s'exprime en nombre de germes. $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

III Vérification expérimentale des hypothèses

III.1 Décomposition thermique étudiée

Avant même la vérification des différentes hypothèses expérimentales nécessaires à la modélisation, la première étape à réaliser est la caractérisation de la réaction mise en jeu. Il convient de s'assurer de la pureté de l'ettringite et d'identifier le produit de décomposition thermique pour vérifier la formation de la métaettringite. La pureté de l'ettringite initiale et l'obtention d'un produit de décomposition thermique amorphe est vérifiée par diffractométrie des rayons X (*figure 165*). La décomposition isotherme à 50 °C de l'ettringite est représentée sur le thermogramme de la *figure 166*. Compte-tenu du balayage constant d'argon et de la masse très faible de l'échantillon (15 mg), la pression de vapeur d'eau est considérée comme étant très faible. D'ailleurs, le fait d'observer la décomposition pour une isotherme à 50 °C confirme cette hypothèse d'après les données de la *figure 162*.

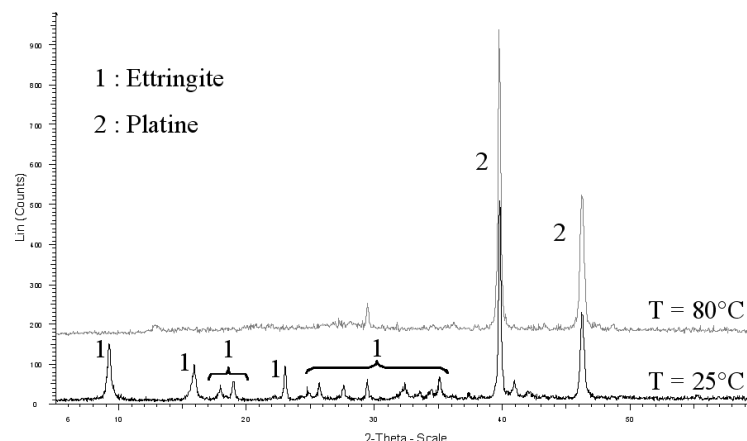


Figure 165 : Décomposition *in situ* de l'ettringite par DRX chauffant (la présence de platine correspond au porte-échantillon)

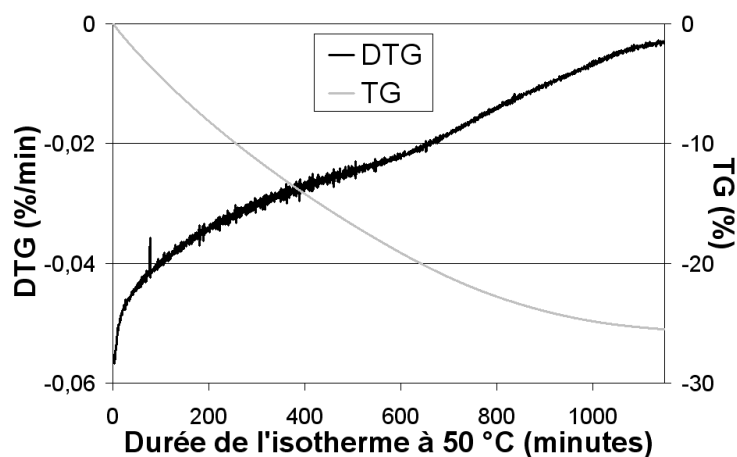


Figure 166 : Thermogramme de décomposition isotherme de l'ettringite

La perte d'eau lors de la décomposition est estimée à 25 % massique, soit une perte de 17-18 moles d'eau par mole d'ettringite (*figure 166*). L'ettringite est préalablement conditionnée dans une étuve à 40 °C pour éliminer l'eau zéolitique et garder une teneur en eau constante à $n = 30$ (*figure 163*). Ces résultats expérimentaux montrent ainsi que le composé métastable obtenu par décomposition de l'ettringite présente $n = 13$ (30 initiale - 17 perdue).

En parfaite cohérence avec les travaux de Zhou, la cinétique de la réaction étudiée dans ce chapitre est bien la décomposition thermique de l'ettringite en metaettringite (*équation 23*).



Equation 23 : Equation bilan de la décomposition thermique de l'ettringite

III.2 Test de pseudo-stationnarité

Pour l'approche considérée, l'hypothèse d'une étape limitante est à la base des modèles de croissance. Un mécanisme fait intervenir généralement plusieurs étapes élémentaires et plusieurs intermédiaires réactionnels. Pour simplifier le bilan de matière à tout instant, il est possible d'avoir recours à des hypothèses comme la stationnarité des espèces intermédiaires.

Soustelle précise qu'il est nécessaire de considérer des systèmes pseudo-stationnaires pour lesquels les concentrations en espèces intermédiaires, le logarithme du volume ou de la surface des zones réactionnelles, ne varient pas au cours du temps. Cette vérification de la pseudo-stationnarité est facilement réalisable expérimentalement en montrant que les vitesses obtenues par deux méthodes de mesure différentes, sont proportionnelles.

Cette méthode a déjà été éprouvée, à l'aide du couplage thermogravimétrie-calorimétrie, à de nombreuses reprises sur différentes réactions (comme par exemple dans le cas de la décarbonatation du carbonate de calcium [Bouineau et al., 1998]). Pour vérifier cette hypothèse de pseudo-stationnarité, des thermogrammes de décomposition isotherme de l'ettringite (à 50 °C et sous balayage d'argon) sont réalisés (*figure 167 A et B*).

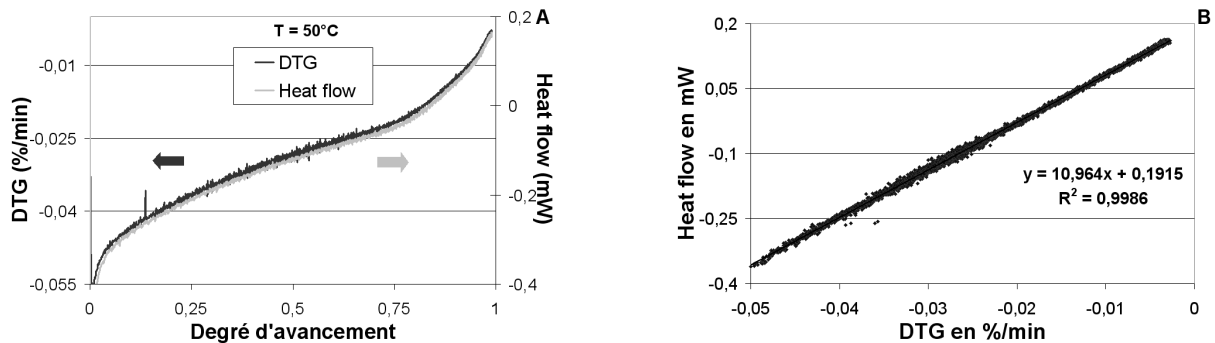


Figure 167 : Vérification de la pseudo-stationnarité en condition isotherme

Il est possible de trouver un facteur d'échelle permettant la superposition en fonction du temps des courbes de vitesse calorimétrique et thermogravimétrique (*figure 167 A*). Ainsi, les vitesses mesurées apparaissent proportionnelles et indépendantes de la méthode de mesure. La relation affine entre ces deux vitesses est encore plus flagrante lorsque le flux de chaleur est tracé en fonction de la perte de masse (*figure 167 B*).

Pour améliorer la spécificité de ce test, il est préférable que les réactivités varient différemment les unes des autres par l'intermédiaire d'une autre variable par exemple la température. Il convient d'effectuer l'expérience en programmation linéaire de température et non uniquement en condition isotherme. La *figure 168* montre le résultat de ce test pour la décomposition thermique de l'ettringite en programmation linéaire de température de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous balayage d'argon.

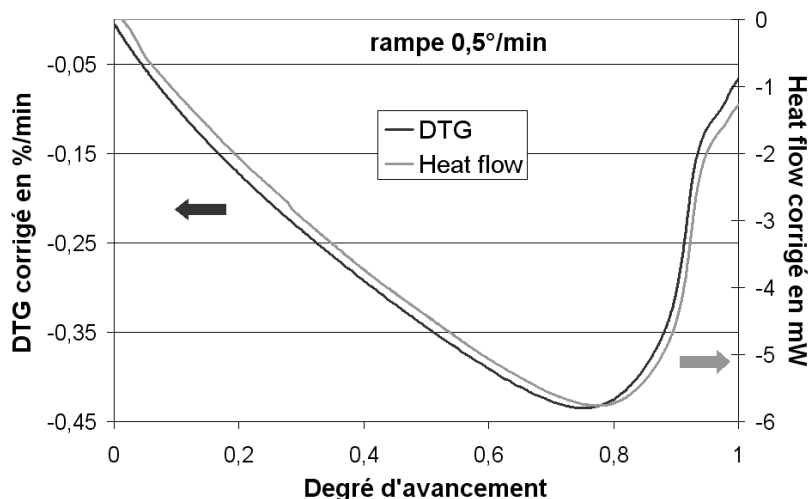


Figure 168 : Vérification de la pseudo-stationnarité en programmation de température

Le test de pseudo-stationnarité est vérifié en condition isotherme comme en programmation linéaire de température. La décomposition thermique de l'ettringite en métaettringite est bien pseudo-stationnaire.

III.3 Principe du calcul des courbes cinétiques

Les courbes cinétiques $\alpha(t)$ sont déduites des pertes de masse (notées $\Delta m(t)$) à chaque instant et une fois la réaction terminée (*équation 24*). La décomposition est terminée dès que le palier thermogravimétrique est atteint vers 25 %. Cette valeur, qui correspond à la réaction de déshydratation à un temps infini, varie très légèrement entre deux expériences. Cette variation provient du fait que la perte totale d'eau durant la déshydratation dépend de la quantité initiale d'eau dans l'ettringite (et notamment de la proportion d'eau zéolithique!).

$$\alpha(t) = \frac{\Delta m (\%) \text{ à } t}{\Delta m (\%) \text{ à } t \text{ infini}}$$

Equation 24 : Calcul expérimental du degré d'avancement en fonction de la perte de masse

Le stockage à l'étuve permet d'éliminer l'eau zéolithique et d'avoir une teneur en eau constante. Toutefois, cette teneur peut varier légèrement entre la sortie de l'étuve et le lancement de l'expérience de thermogravimétrie. La perte de masse à un temps infini doit être redéfinie à partir du palier final pour chaque expérience. Sa valeur oscille typiquement entre 24,8 % et 25,2 %.

III.4 Test du ΦE

Il est également possible de vérifier l'hypothèse de l'étape limitante de croissance correspondant à l'équation 22. Soustelle et Pijolat proposent une méthode expérimentale basée sur la "méthode des décrochements". Ce test, appelé "test du ΦE ", repose sur la variation quasiment instantanée d'un paramètre réactionnel comme la température ou la pression partielle en vapeur d'eau (*figure 169*).

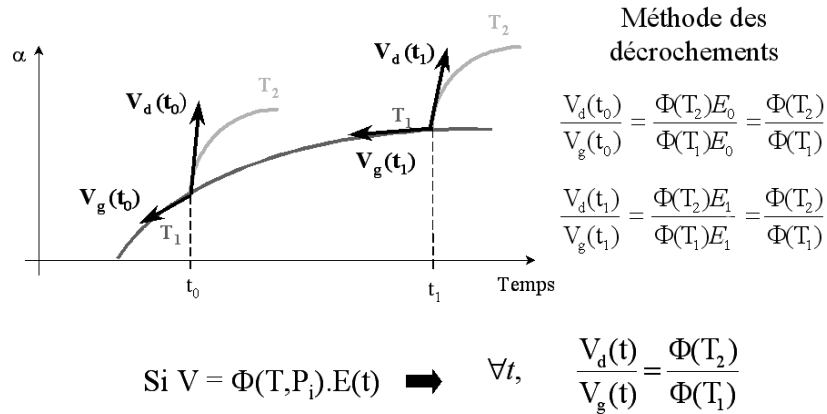


Figure 169 : Principe du test du ΦE

Si la vitesse s'écrit sous la forme d'un produit des deux fonctions Φ et E , alors le rapport entre les vitesses mesurées avant le décrochement (vitesse à gauche ou V_g) et après (vitesse à droite ou V_d) doit être constant, quel que soit l'instant du décrochement (*figure 169*). Ce test a notamment été utilisé pour examiner la deshydroxylation de la kaolinite [Perrin et al., 2001] ou pour la réduction de l'oxyde d'uranium [Brun et al., 1999]. Pour cette étude, nous avons décidé d'effectuer une décomposition isotherme à 50 °C. Deux décrochements à 60 °C sont ensuite réalisés à $\alpha = 0,3$ et $0,55$. La *figure 170* récapitule les résultats expérimentaux.

Le rapport des vitesses à droite et à gauche du décrochement est identique. L'équation 22 est validée : la vitesse peut s'écrire sous la forme du produit des fonctions Φ et E .

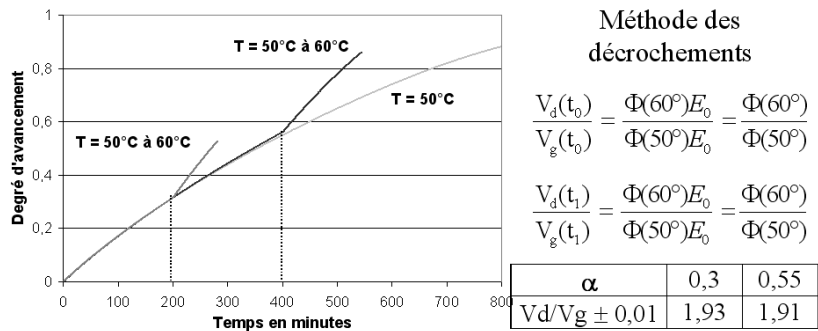


Figure 170 : Méthode des décrochements pour le test du ΦE

IV Détermination de la fonction d'espace E

IV.1 Test du cas limite

Une transformation se déroule en cas limite quand l'un des deux processus, germination ou croissance, est considéré comme très rapide devant le second. Le cas limite correspond donc à effectuer l'hypothèse d'une croissance instantanée, ou alors d'une germination instantanée. Dans chacun de ces deux cas, la courbe de vitesse est nécessairement monotone et la courbe cinétique $\alpha(t)$ ne présente pas de point d'inflexion [Brun, 1997]. La *figure 171* présente les courbes cinétiques et de vitesse pour la décomposition isotherme à 50 °C de l'ettringite en métaettringite. Aucun point d'inflexion n'est observable. L'hypothèse du cas limite semble, *a priori*, la plus plausible. Nous pouvons donc progresser dans cette voie et effectuer le test dit "du cas limite".

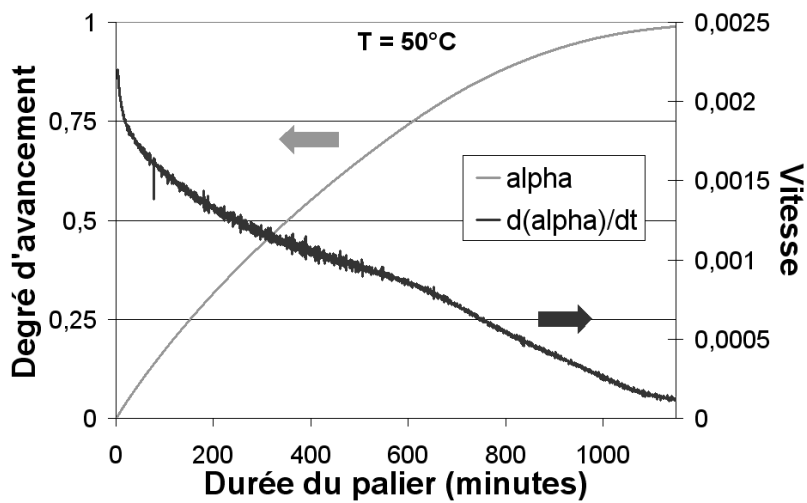


Figure 171 : Courbes cinétiques et de vitesse de décomposition isotherme de l'ettringite

Les modèles limites conduisent à des expressions de vitesse où le degré d'avancement caractérise complètement la fonction spatiale. Autrement dit, si les contraintes physico-chimiques (T et P_{H_2O}) sont fixées, l'avancement de la réaction détermine la vitesse. Ceci doit alors être vérifiable, quel qu'ait été le chemin préalablement suivi pour atteindre cet avancement. Pour un cas limite, la vitesse s'écrit par conséquent sous la forme (*équation 25*) :

$$\frac{d\alpha}{dt}(t) = \Phi(T, P) \times E(t, \Phi, \gamma) = g(T) \times f(\alpha) = k \times f(\alpha)$$

Equation 25 : Expression générale de la vitesse en condition isotherme

Pour vérifier expérimentalement cette hypothèse, le "test du cas limite" consiste à comparer des courbes $\frac{d\alpha}{dt}(\alpha)$ obtenues pour des expériences isothermes et pour des expériences au cours desquelles des décrochements on été effectués (de $T = 50^\circ\text{C}$ à $T = 60^\circ\text{C}$, pour des degrés d'avancement de 0,3 et 0,55). Après le décrochement, la courbe de vitesse se confond avec la courbe de vitesse de l'isotherme à $T = 60^\circ\text{C}$ (*figure 172*). Cette particularité est vérifiée quel que soit le degré d'avancement pour lequel a lieu le décrochement. Sans équivoque, seul le degré d'avancement décrit la vitesse de la décomposition pour des contraintes physico-chimiques fixées (T et P_{H_2O}). Le test, dit "du cas limite", est donc validé.

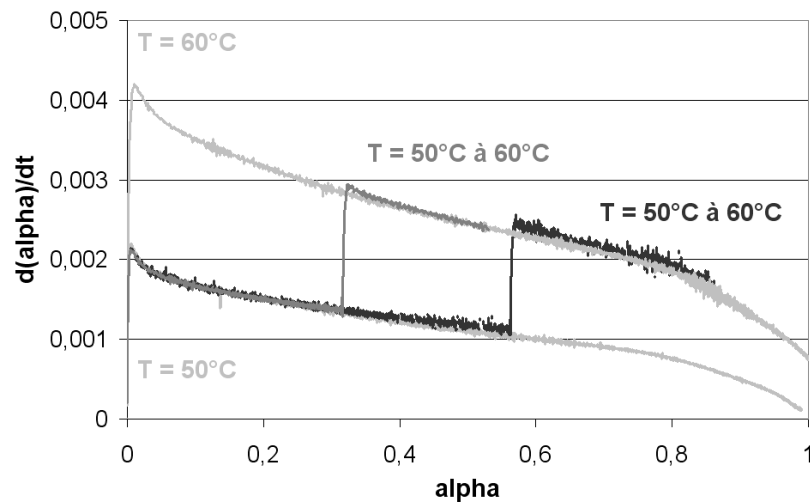


Figure 172 : Test du cas limite pour la décomposition de l'ettringite

La décomposition de l'ettringite en métaettringite est donc un cas limite de germination ou de croissance instantanée.

IV.2 Description du modèle géométrique

Pour construire un modèle géométrique, un certain nombre d'hypothèses est nécessaire. Elles portent sur la forme géométrique des grains d'ettringite en cours de transformation, le cas limite sélectionné, le sens de développement de la nouvelle phase et le type d'interface limitant la croissance. Le modèle géométrique choisi considère des grains cylindriques, car l'ettringite se présente sous forme d'aiguilles enchevêtrées de section hexagonale (cliché MEB - *figure 173 A*). Quant à la métaettringite, Zhou et Glasser ont montré qu'elle était également de forme aciculaire (cliché MET - *figure 172 B*). Le modèle géométrique cylindrique semble sans aucun doute le plus pertinent.

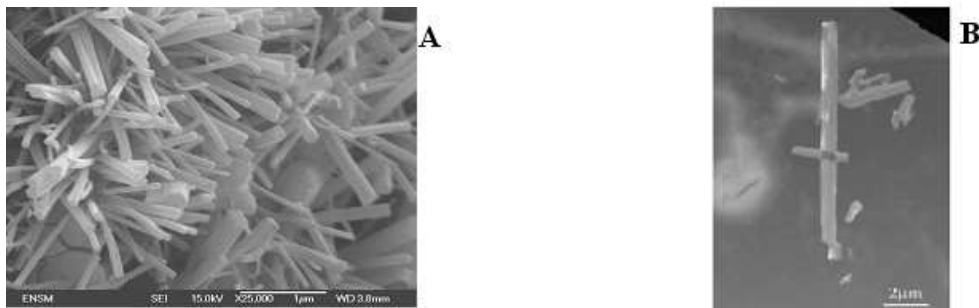


Figure 173 : Clichés de l'ettringite (A) et de la métaettringite (B) [Zhou et al., 2004]

Le choix du cas limite et de l'interface limitante n'est pas trivial. La méthodologie utilisée consiste à effectuer des hypothèses, puis à tester leur validité suivant la procédure explicitée au paragraphe IV.3. Ainsi, parmi les deux cas limites possibles, le cas de germination instantanée est le plus approprié. La germination a lieu sur tous les grains de poudre au même instant et tous les grains sont instantanément recouverts d'une fine couche de métaettringite. Le sens de développement de la métaettringite est interne et sa croissance sera limitée par une réaction d'interface interne. Ce modèle est défini par une fonction de la forme $(1-\alpha)^{1/2}$, répertorié sous l'appellation R2 parmi les lois de Sharp [Sharp, 1966]. L'ensemble des hypothèses du modèle géométrique sont résumées sur la *figure 174*.

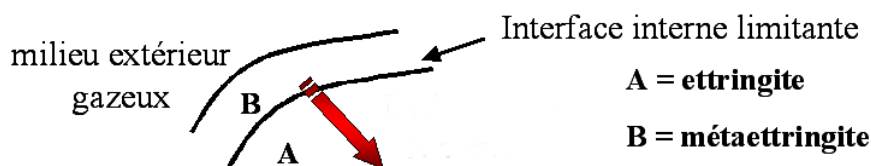


Figure 174 : Description du modèle géométrique

La décomposition de l'ettringite peut donc être représentée par un cylindre avec croissance interne en coquille de la métaettringite avec limitation par une étape se déroulant à l'interface interne. *In fine*, un cylindre de métaettringite est obtenu (*figure 175*).

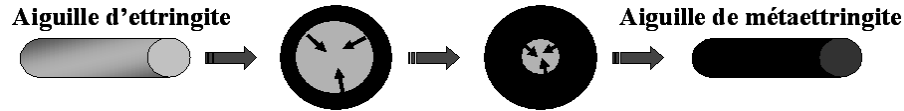


Figure 175 : Schéma de la décomposition thermique de l'ettringite en métaettringite

Le modèle géométrique choisi est un modèle de germination instantanée sur des grains cylindriques, avec un sens de développement interne et une croissance limitée par une réaction d'interface interne.

IV.3 Validation du modèle géométrique

Une première méthode consiste à se placer dans des conditions isothermes pour que la vitesse s'exprime sous la forme $\frac{d\alpha}{dt}(t) = \Phi \times E(\alpha) = k \times f(\alpha)$ d'après l'équation 25. Le principe de cette première vérification est de tracer la vitesse en fonction de l'expression de $f(\alpha)$ donnée d'après le modèle géométrique à valider soit en l'occurrence $f(\alpha) = (1-\alpha)^{1/2}$. Si le modèle géométrique E est valable pour cette transformation, la courbe obtenue doit être une droite passant par l'origine, dont la pente est k . Ce graphique est tracé sur la *figure 176 A*.

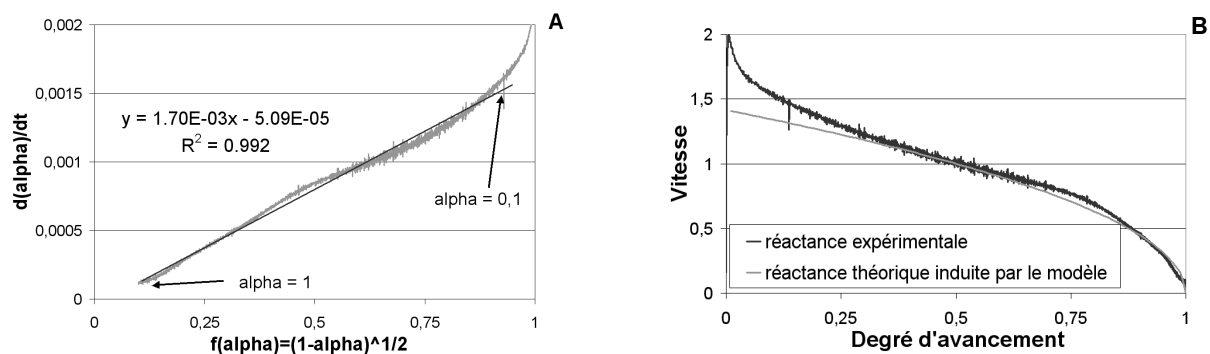


Figure 176 : Validation du modèle géométrique E

Une droite est clairement identifiable entre α égal à 0,1 et α égal à 1. Ce modèle géométrique semble donc pertinent après cette première vérification. Toutefois, une divergence du modèle géométrique peut être notée pour un faible degré d'avancement ($\alpha \leq 0,1$).

Une seconde vérification est également mise en œuvre. Elle consiste à comparer la vitesse expérimentale et la vitesse théorique calculée par le logiciel CIN (*figure 176 B*). Si les deux courbes générées par le logiciel CIN sont en adéquation, le modèle géométrique est alors validé. Ce logiciel CIN est un programme de calcul développé à l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, qui permet de calculer pour un modèle spécifié les courbes cinétiques correspondantes. Une nouvelle fois, les vitesses théoriques et expérimentales sont superposables, hormis pour les faibles degrés d'avancement.

Le modèle géométrique décrit précédemment est validé par deux méthodes distinctes.

V Détermination de la réactivité surfacique de croissance Φ

V.1 Loi d'Arrhenius ?

Concernant la détermination de la réactivité surfacique de croissance Φ , la première étape consiste à vérifier l'existence d'une loi de type Arrhenius. Cette vérification est assez simple à effectuer expérimentalement. Il est regrettable qu'elle ne soit pratiquement jamais réalisée dans la littérature. Dans le cas d'une loi d'Arrhenius, la vitesse s'écrit (*équation 26*) :

$$\frac{d\alpha}{dt}(t) = \Phi(T, P) \times E(t, \Phi, \gamma) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \times (1 - \alpha)^{1/2}$$

Equation 26 : Expression générale de la vitesse en condition non isotherme

La méthode de vérification utilisée est appelée "méthode dérivée". Elle consiste à tracer le logarithme népérien du rapport vitesse sur $f(\alpha)$, en fonction de $1/T$. Il suffit alors de vérifier l'obtention d'une droite affine. En présence d'une loi d'Arrhenius, la courbe obtenue est en effet de la forme (*équation 27*) :

$$\ln \left[\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{(1 - \alpha(t))^{1/2}} \right] = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Equation 27 : Vérification de la loi d'Arrhénius par la méthode dérivée

Les résultats sont réalisés avec une programmation linéaire de température de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Entre $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, une droite affine est observée, nous pouvons ainsi affirmer que la variation de Φ avec la température s'écrit sous la forme d'une loi d'Arrhenius (figure 177 A). L'énergie d'activation déterminée est de l'ordre de $59\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

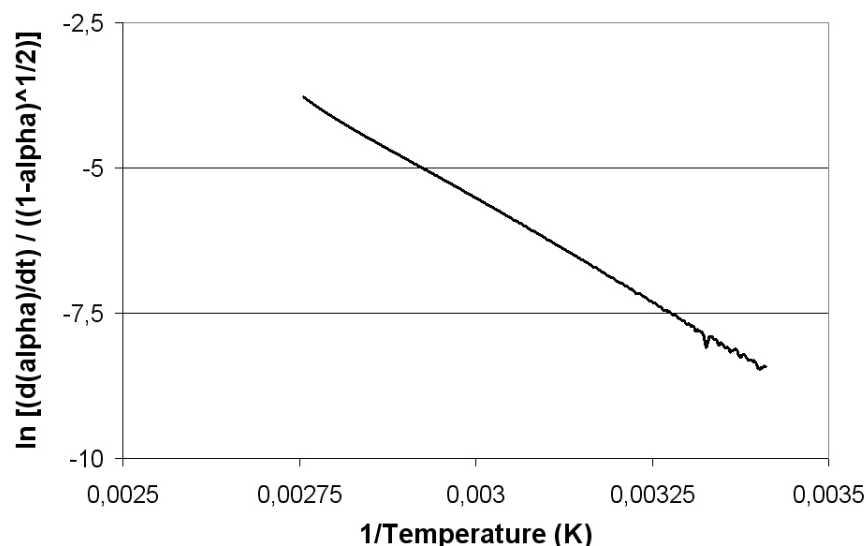


Figure 177 : Correspondance entre $\Phi(T)$ et une loi d'Arrhenius

la variation de Φ avec la température décrit une loi de type Arrhenius.

V.2 Variations de Φ avec la température

La méthode employée repose une nouvelle fois sur la méthode des décrochements. Le principe consiste, à partir d'une même courbe isotherme, à réaliser de multiples décrochements à un même temps t_d . La variation du paramètre expérimental doit être suffisamment rapide pour que la fonction d'espace E puisse être considérée comme constante de part et d'autre du décrochement, de telle façon que $E(t_{droite}) = E(t_{gauche}) = E(t_d)$. Ainsi, en calculant le rapport des vitesses à droite et à gauche du décrochement, une valeur directement proportionnelle à $\Phi(T_d)$ est obtenue (figure 178).

Nous pouvons donc reporter sur un graphique $\frac{\Phi(T)}{\Phi(T = 50\text{ }^{\circ}\text{C})}$ en fonction de T pour les différents décrochements réalisés à $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Une nouvelle fois, une loi de type Arrhenius semble satisfaisante sur cette gamme de températures (figure 179).

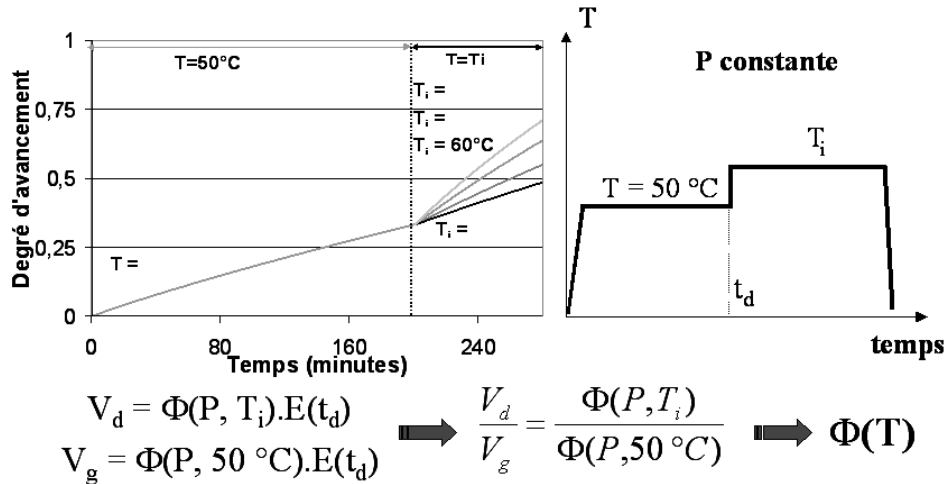


Figure 178 : Principe pour la détermination de $\Phi(T)$

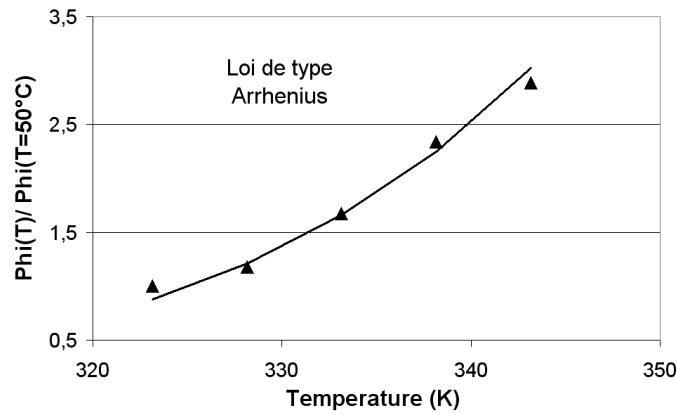


Figure 179 : Tracé expérimental de $\Phi(T)$ entre 55 °C et 70 °C

VI Conclusions

1^{ere} aspect : Mécanisme de décomposition thermique de l'ettringite

Dans un premier temps, nos travaux apportent un éclairage nouveau sur la compréhension du mécanisme de décomposition thermique de l'ettringite. Les résultats expérimentaux sont cohérents avec les études cinétiques antérieures [Zhou et al., 2001]. Le produit de décomposition thermique de l'ettringite à une température inférieure à 120 °C est un composé métastable à 12 moles d'eau par mole de composé appelé métaettringite. Les différentes hypothèses utiles à la modélisation (pseudo-stationnarité et $\frac{d\alpha}{dt}(t) = \Phi \times E$) ont été vérifiées avec succès, grâce à un couplage ATG-DSC et à la méthode des décrochements (test du ΦE).

La fonction d'espace E la plus adaptée est du type $f(\alpha)=(1-\alpha)^{1/2}$. Ce modèle géométrique correspond à la transformation de cylindres d'ettringite par germination instantanée et formation de la nouvelle phase de métaettringite par développement interne, avec une croissance limitée par une étape d'interface interne. Enfin, la modélisation physico-chimique de la croissance en fonction de la température indique qu'une loi de type Arrhenius s'avère être une très bonne approximation.

Pour la décomposition thermique de l'ettringite en métaettringite, l'expression générale de la vitesse peut donc s'exprimer sous la forme (*équation 28*) :

$$\frac{d\alpha}{dt}(t) = \Phi(T_i, P) \times E(t, \Phi, \gamma) = g(T) \times (1 - \alpha)^{1/2}$$

Equation 28 : Expression de la vitesse d'avancement de décomposition de l'ettringite

2nd aspect : Outil pour la quantification de l'ettringite dans le ciment hydraté

Dans un second temps, les résultats permettent d'envisager une quantification précise de la proportion d'ettringite dans un échantillon de ciment hydraté grâce à la connaissance de la cinétique de sa décomposition en condition isotherme. Notre objectif premier est de pouvoir octroyer de manière indéniable les pertes d'eau mesurées par ATG-DSC à la déshydratation du C-S-H ou de l'ettringite. À cette intention, l'étude de la cinétique de décomposition thermique de l'ettringite ouvre des perspectives intéressantes pour réussir une désomation des thermogrammes réalisés en condition isotherme.

Pour tracer les courbes modélisées, il suffit d'intégrer l'expression de la vitesse théorique donnée d'après le modèle cinétique déterminé. Le degré d'avancement est alors calculé en fonction du temps (noté t) et du temps de fin de palier de décomposition (noté t_{infini}) grâce à l'*équation 29*.

$$\int \frac{d\alpha}{dt} = k \times \int (1 - \alpha)^{1/2} \quad \text{donc} \quad \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^{1/2}} = k \times \int_0^t dt \quad \text{et} \quad \alpha = 1 - \left(1 - \frac{t}{t_{infini}}\right)^2$$

Equation 29 : Calcul du degré d'avancement modélisé

La connaissance de la fonction d'espace $E(\alpha)$ de cette décomposition permet de modéliser, en condition isotherme, les courbes cinétiques d'avancement, de vitesse, de TG et de DTG avec un accord très satisfaisant comme l'illustre la *figure 185*.

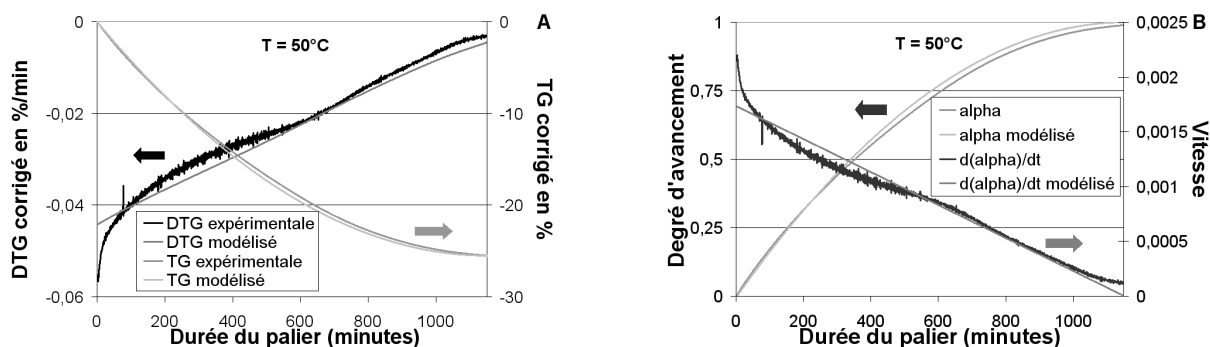


Figure 180 : Cinétiques de décomposition de TSA expérimentales et théoriques

Après un travail similaire sur la décomposition thermique du C-S-H, la modélisation quantitative des courbes de décomposition thermique de C-S-H et de l'ettringite permettra de réaliser des quantifications sur des échantillons de ciment hydraté. Une synthèse de ce chapitre a fait l'objet d'une publication [Pourchez et al., 2006d].

Vers de nouveaux outils cinétiques ?

I Introduction

Les outils cinétiques disponibles pour suivre l'hydratation du ciment se révèlent soit trop globaux, soit trop restrictifs pour évaluer les cinétiques d'avancement des hydrates C-S-H et ettringite lors de l'hydratation du ciment. Ainsi un travail exploratoire a été amorcé pour rechercher des outils cinétiques encore plus pertinents pour réaliser des études cinétiques de l'hydratation du ciment. Modestement, cette partie se propose d'évaluer les possibilités de quelques méthodes cinétiques perfectibles et non exhaustives. Devant la complexité de la réaction d'hydratation du ciment, les études cinétiques réalisées dans la littérature sont de deux types :

1^{ère} méthode usuelle : Étude de l'hydratation des phases pures

Une première solution consiste à se restreindre à l'hydratation d'une phase anhydre pure (généralement le C_3S car il représente 60-70 % de la composition massique d'un ciment) [Gartner, 1997; Garrault, 1998]. Le principal avantage est de réaliser un travail cinétique sur un nombre réduit et connu de réactions et de paramètres [Damidot et al., 1992]. Néanmoins, les résultats obtenus sur phase pure ne sont pas toujours facilement extrapolables au comportement du ciment (cf. Chapitre I au paragraphe I.B.4) [Minard, 2003]. Le travail sur phase pure représente un système minéral modèle intéressant pour établir un mécanisme. Cependant, il reste une étape préliminaire qui doit être complétée par l'étude de l'hydratation d'un mélange de phases pures puis du ciment.

2^{ème} méthode usuelle : Suivi cinétique sur ciment

La donnée cinétique la plus usuelle dans la littérature consiste à calculer un degré d'avancement global de la réaction d'hydratation [krstulovic et al., 2000]. Ce degré d'avancement global est obtenu en divisant le flux de chaleur dégagé à l'instant t , par le flux de chaleur global obtenu en fin de réaction à partir d'une étude calorimétrique [Princigallo et al., 2003]. Le problème provient du comportement global du paramètre cinétique utilisé souvent insuffisant pour définir un mécanisme d'interaction. D'autres méthodes, plus intéressantes, permettent d'obtenir les cinétiques de formation ou de consommation de nombreuses phases cimentaires. L'analyse thermique permet ainsi de réaliser des cinétiques de formation de la portlandite. Ainsi, par DRX ou rayonnement synchrotron, le suivi du C_3S , du C_3A , de l'ettringite et de la portlandite est également possible. Mais le suivi cinétique du C-S-H reste extrêmement difficile et fait l'objet de trop rares recherches.

1^{ère} piste explorée : Calcul de l'avancement de C-S-H pour l'hydratation d'un ciment en milieu dilué

L'originalité de la démarche proposée est de calculer l'évolution du degré d'avancement du C-S-H lors de l'hydratation du ciment au jeune âge. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de réaliser une modélisation physico-chimique et des approximations pour calculer les profils cinétiques à partir des données expérimentales. La principale difficulté de ce travail est de trouver le bon compromis pour construire un modèle de réactions chimiques suffisamment simple pour être résolu analytiquement, tout en étant assez complet pour être représentatif de l'hydratation du ciment.

2^{ème} piste explorée : Quantification de C-S-H et de l'ettringite par analyse thermique après stoppage de l'hydratation en pâte de ciment

L'analyse thermique est usuellement employée pour réaliser des courbes cinétiques d'avancement de formation de la portlandite ou de la calcite. Par exemple, la décomposition thermique de la portlandite se situe entre 400 °C et 550 °C pour une rampe de température à 10 °C.min⁻¹ sous flux d'argon. Dans cette zone de température, la perte de masse peut indéniablement être attribuée à la déshydroxylation de la portlandite, avec un rapport d'une

mole d'eau perdue par mole de portlandite présente dans l'échantillon de ciment hydraté (cette réaction de décomposition thermique est bien connue). Concernant les décompositions thermiques de C-S-H et de l'ettringite, les difficultés sont de deux ordres. Dans un premier temps, les mécanismes de décomposition thermique de ces hydrates sont mal connus. En outre, les zones de température de décomposition de ces hydrates se superposent, ce qui rend problématique l'attribution de la perte de masse d'eau à la décomposition de chacun de ces hydrates. Ces deux inconvénients doivent être résolus pour réaliser une quantification de C-S-H et ettringite par analyse thermique.

II Calcul de l'avancement de C-S-H pour l'hydratation d'un ciment en milieu dilué

II.1 *Simplification des réactions d'hydratation d'un ciment*

II.1.a Principe

Une difficulté consiste à tracer les courbes d'avancement des différents hydrates à partir des données expérimentales. Dans le cas d'une oxydation en phase gazeuse, un suivi calorimétrique ou thermogravimétrique suffit pour calculer le degré d'avancement de la réaction. Mais la réaction d'hydratation du ciment est bien trop complexe. De multiples réactions de dissolution et de précipitation ont lieu. Une seule technique d'investigation ne permet pas d'atteindre l'avancement de formation des différents hydrates.

Une solution consiste à effectuer des approximations pour simplifier le système de réactions. Notre objectif est de restreindre le système à trois inconnues : le nombre de mole dissout à l'instant t de C_3S , de C_3A et de gypse. Le système est alors soluble grâce à trois relations indépendantes issues de la caractérisation de la réaction par pH-métrie, conductimétrie et calorimétrie isotherme. Les données expérimentales contiennent intrinsèquement, dans leur variation, la cinétique de la réaction. En intégrant ces données dans un système soluble, les courbes d'avancement du C-S-H et de l'ettringite peuvent être extraites des données empiriques. Dans son principe, ce travail s'inspire du calcul sur phase pure de l'avancement du C_3S effectué par Damidot [Damidot et al., 1992].

II.1.b Eléments de cinétique hétérogène

Ce paragraphe est destiné à rappeler brièvement les notions de cinétique hétérogène indispensables. Considérons une réaction hétérogène transformant une phase solide A en une autre phase B. L'avancement ξ de cette réaction par rapport au constituant A (n_0 est le nombre de moles initial de ce constituant et n_A ce nombre à l'instant t) est alors défini d'après l'équation 30.

$$\xi = \xi_A = n_0 - n_A$$

Equation 30 : Avancement d'une réaction

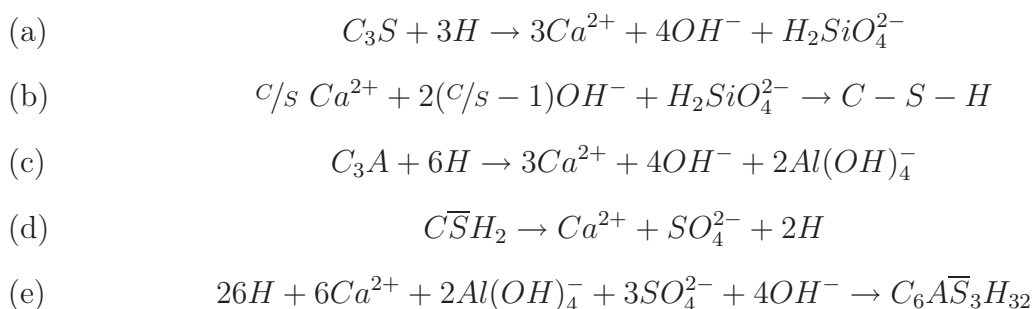
La vitesse absolue de la réaction est obtenue en dérivant l'avancement par rapport au temps. Elle dépend des conditions expérimentales intensives et extensives et s'exprime en moles par seconde. Pour évaluer le déroulement de la réaction, une grandeur appelée degré d'avancement est fréquemment utilisée. Elle est notée α , est comprise entre 0 et 1, et se définit par l'équation 31.

$$\alpha = \frac{\xi}{n_0} \quad \text{et} \quad \frac{d\xi}{dt} = n_0 \times \frac{d\alpha}{dt}$$

Equation 31 : Degré d'avancement et vitesse d'une réaction

II.1.c Description du système chimique et approximations

La composition d'un ciment Portland est simplifiée à l'extrême en ne prenant en compte que la présence de trois phases anhydres : le C_3S , C_3A et le gypse. La période d'hydratation examinée s'étend de la germination primaire de C-S-H et de l'ettringite, à la précipitation massive de la portlandite. Les réactions chimiques susceptibles d'avoir lieu sont récapitulées dans le système d'équations 32.



Equation 32 : Bilan simplifié des réactions d'hydratation du ciment au jeune âge

Pour établir un système se restreignant à trois inconnues (le nombre de moles dissout à l'instant t de C_3S , de C_3A et de gypse), deux hypothèses suffisent :

- ▷ Les silicates produits par la dissolution de C_3S sont supposés être instantanément consommés par la précipitation de C-S-H (*équation 33 a*).
- ▷ Les aluminates produits par la dissolution du C_3A doivent être instantanément consommés par la précipitation de l'ettringite (*équation 33 b*).

Ainsi, la concentration en ions silicate et en aluminate est négligée par rapport aux autres espèces ioniques. Expérimentalement, ces hypothèses semblent raisonnables. Sur la période d'hydratation concernée, il existe un facteur compris entre 25 et 100 entre ces concentrations. En effet, la concentration des ions silicate et aluminate est de quelques centaines de $\mu\text{mol.L}^{-1}$ contre quelques dizaines de mmol.L^{-1} pour les autres espèces ioniques.

$$(a) \quad n \text{ } H_2SiO_4^{2-} \text{ produit par (32a)} = n \text{ } H_2SiO_4^{2-} \text{ consommé par (32b)}$$

$$(b) \quad n \text{ } Al(OH)_4^- \text{ produit par (32c)} = n \text{ } Al(OH)_4^- \text{ consommé par (32e)}$$

Equation 33 : Hypothèses sur $[H_2SiO_4^{2-}]$ et $[Al(OH)_4^-]$ pour la modélisation du système

II.2 Calcul de l'avancement de C-S-H

II.2.a Bilan sur les ions présents en solution

Grâce aux bilans ioniques, il est possible de déterminer la concentration de chacune des trois espèces ioniques en fonction des trois inconnues ($n \text{ } C_3S \text{ dissout à } t$, $n \text{ } C\bar{S}H_2 \text{ dissout à } t$ et $n \text{ } C_3A \text{ dissout à } t$). Les calculs permettant d'obtenir ces bilans sont explicités dans l'Annexe H.

$$n \text{ } SO_4^{2-} \text{ en solution à } t = n \text{ } SO_4^{2-} \text{ initial} + n \text{ } C_6A\bar{S}_3H_{32} \text{ dissout par (32d)} - 3 n \text{ } C_3A \text{ dissout par (32c)}$$

Equation 34 : Expression de la quantité d'ions sulfate en solution à l'instant t

$$n \text{ } OH^- \text{ en solution à } t = n \text{ } OH^- \text{ initial} + 2 (3 - C/S) n \text{ } C_3S \text{ dissout par (32a)}$$

Equation 35 : Expression de la quantité d'ions hydroxyde en solution à l'instant t

$$\begin{aligned} n \text{ } Ca^{2+} \text{ en solution à } t = & n \text{ } Ca^{2+} \text{ initial} - n \text{ } SO_4^{2-} \text{ initial} + (3 - C/S) n \text{ } C_3S \text{ dissout par (32a)} \\ & + n \text{ } SO_4^{2-} \text{ en solution à } t \end{aligned}$$

Equation 36 : Expression de la quantité d'ions calcium en solution à l'instant t

II.2.b Expression de l'avancement de C-S-H

Notre objectif est de calculer la quantité de C-S-H formée à un instant t d'hydratation, grâce au degré d'avancement défini par :

$$\alpha(t) = \frac{n C - S - H_{\text{produit par (32b)}}}{n C_3S_{\text{initial}}} = \frac{n C_3S_{\text{dissout par (32a)}}}{n C_3S_{\text{initial}}}$$

D'après les bilans ioniques effectués précédemment, il est mis en évidence que l'avancement de C-S-H à l'instant t ne dépend que de la concentration en ions hydroxyde en solution à l'instant t . Deux méthodes distinctes permettent d'aboutir à ce résultat (Annexe H). Ainsi un suivi pH-métrique suffit pour calculer $\alpha(t) = f(\text{pH})$:

$$\alpha(t) = V \times \frac{\frac{1}{2} \times (10^{-(14-\text{pH})} - [\text{OH}^-]_{\text{initial}})}{(n C_3S_{\text{initial}} \times (3 - C/s))}$$

Equation 37 : Expression de l'avancement de C-S-H

II.2.c Tracé expérimental de l'avancement de C-S-H à partir du pH

Il apparaît très important de pouvoir calculer, en fonction du temps d'hydratation, la variation du rapport stœchiométrique molaire CaO/SiO_2 du silicate tricalcique hydraté $(\text{CaO})_{C/S}-(\text{SiO}_2)_H-(\text{H}_2\text{O})_{H/S}$. D'après les travaux effectués par Greenberg [Greenberg, 1958] (*figure 2* - Chapitre I), pour une concentration en hydroxyde de calcium de la solution interstitielle comprise entre 2 et 31 mmol.L⁻¹, il peut être estimé que le rapport C/s varie linéairement passant de 0,95 à 2,2. Cette observation permet d'établir simplement une relation entre $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ de la phase interstitielle en cours d'hydratation et le rapport C/s molaire des C-S-H formés (*équation 38*).

$$C/s = \frac{1,25}{29} \times [\text{Ca}(\text{OH})_2] \times 1000 + (2,2 - \frac{1,5}{29} \times 31)$$

Equation 38 : Calcul de C/s à partir de $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ de la solution interstitielle

Néanmoins, il faut garder conscience que ce rapide calcul consiste à extrapoler la variation de stœchiométrie des C-S-H obtenue par hydratation du C_3S dans une suspension de $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ maintenue artificiellement constante. Or celle-ci peut s'avérer bien différente de la variation de stœchiométrie des C-S-H obtenue lors de l'hydratation du ciment.

Pour le calcul de l'avancement de C-S-H lors de l'hydratation du ciment en milieu dilué, un suivi de l'évolution de $[\text{OH}^-]$ de la solution interstitielle est réalisé par pH-métrie. Ainsi $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ équivalent dans la solution, C/s et $\alpha(t)$ peuvent être facilement calculés à partir des expressions définies précédemment. Les approximations réalisées ne décrivent pas l'évolution du système durant la phase de dissolution pure des phases anhydres, ni lorsque la précipitation massive de la portlandite intervient. Ces deux phénomènes représentent donc les bornes marquant le début et la fin de validité de l'intervalle de temps sur lequel le calcul cinétique de l'avancement d'hydratation du C_3S est valide.

II.2.d Validation du calcul de l'avancement de formation de C-S-H

Les résultats de l'avancement de l'hydratation du C_3S dans une suspension de ciment ($E/C = 20$) sont représentés sur la *figure 181*. Sur les bornes de validité de notre modèle cinétique, l'avancement d'hydratation du C_3S en C-S-H est linéaire.

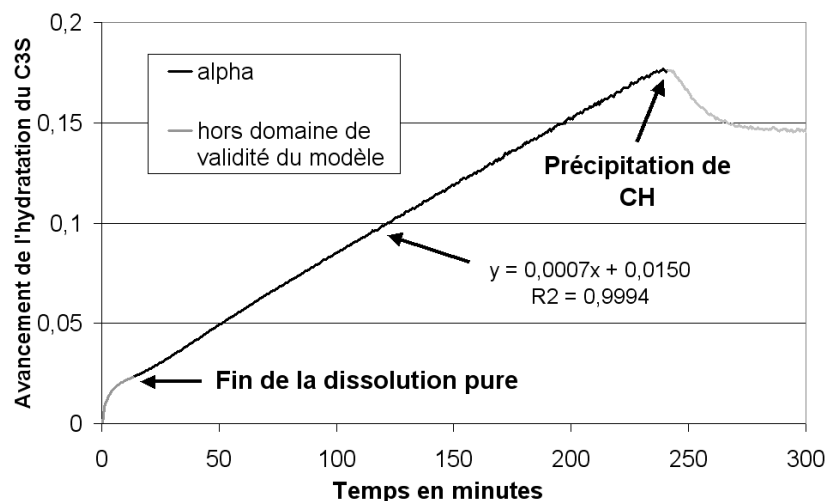


Figure 181 : Avancement de l'hydratation de C_3S dans une suspension de ciment dans l'eau

Pour valider ce résultat, il existe des données cinétiques calculées par suivi conductimétrique d'hydratation du C_3S . Pour des conditions d'hydratation relativement voisines (milieu dilué dans l'eau pure mais sur phases pures et non sur ciment) et pour le même intervalle de temps, les courbes cinétiques d'avancement d'hydratation du C_3S obtenues par Garrault et Damidot semblent cohérentes avec nos résultats cinétiques [Garrault, 1998; Damidot, 1990].

Uniquement pour un L/s de 50, une allure linéaire de $\alpha = 0$ à $\alpha = 0,15$ est observable sur la partie de la sigmoïde correspondant au domaine de validité de notre modélisation (*figure 182*).

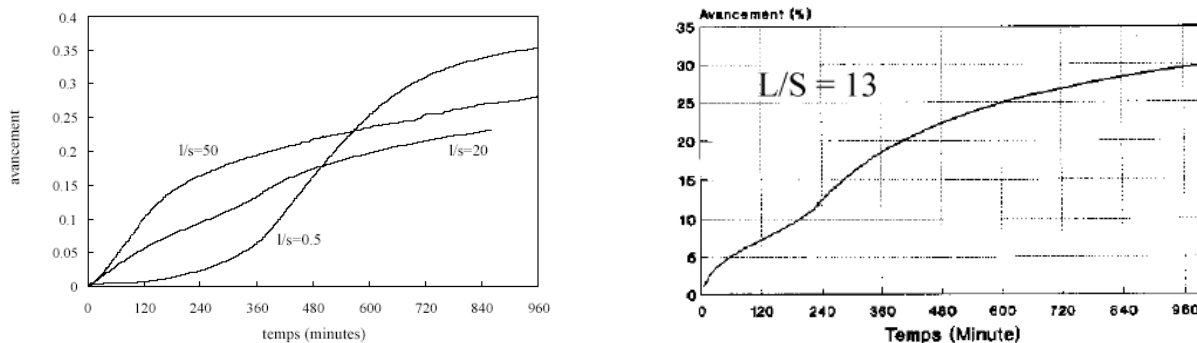


Figure 182 : Cinétique d'hydratation de C_3S pure dans l'eau [Garrault, 1998; Damidot, 1990]

II.3 Conclusions et discussion

Ce comportement quasi-linéaire de l'avancement de formation du C-S-H est plutôt surprenant car l'avancement n'est pas une fonction linéaire du temps dans le cas général (loin s'en faut !). Il faut donc faire très attention de ne pas tirer de ces quelques essais des conclusions trop hâtives (surtout à propos de la linéarité). Mais un comportement similaire est observé lors de l'hydratation du C_3S , pour cette gamme restreinte de rapport liquide sur solide dans l'eau pure. Ainsi, la méthode mise au point pour quantifier les C-S-H, lors de l'hydratation du ciment dans l'eau pure, semble assez cohérente avec les résultats cinétiques générés sur des phases pures de C_3S dans des conditions d'hydratation analogues.

Le suivi cinétique de formation du C-S-H à partir du suivi des ions hydroxyde lors de l'hydratation du ciment représente donc une alternative intéressante pour prolonger, sur des systèmes minéraux plus complexes, les études cinétiques réalisées sur le C_3S . Il est maintenant nécessaire de vérifier la validité de notre méthode de quantification pour d'autres conditions opératoires qui ne donnent pas une allure linéaire pour la courbe d'avancement. En outre, le calcul du C/s des C-S-H est perfectible. L'hydratation dans une solution d'hydroxyde de calcium générant des C-S-H dont le C/s varie peu permettrait de s'affranchir de cette difficulté. Enfin, la détermination de la concentration en ions hydroxyde avec une grande précision est très importante. Ainsi, des méthodes de dosage avec des titrateurs automatiques pourraient donner de meilleurs résultats que le suivi pH-métrique.

III Quantification par analyse thermique de C-S-H et de l'ettringite

Une quantification précise de la teneur en C-S-H et en ettringite d'un échantillon de ciment hydraté permet d'accéder aux degrés d'avancement relatifs à ces deux hydrates. Malgré certaines difficultés, l'analyse thermique demeure une technique intéressante pour parvenir à des quantifications d'hydrates. Le principal problème de l'analyse thermogravimétrique consiste à pouvoir octroyer de manière indéniable les pertes d'eau à la déshydratation de C-S-H ou de l'ettringite, ces deux hydrates se décomposant dans des zones de températures proches. Ainsi, une rampe de montée en température rapide ne permet pas de désommer les deux déshydratations (*figure 183*). Il apparaît impossible de distinguer intuitivement les deux décompositions.

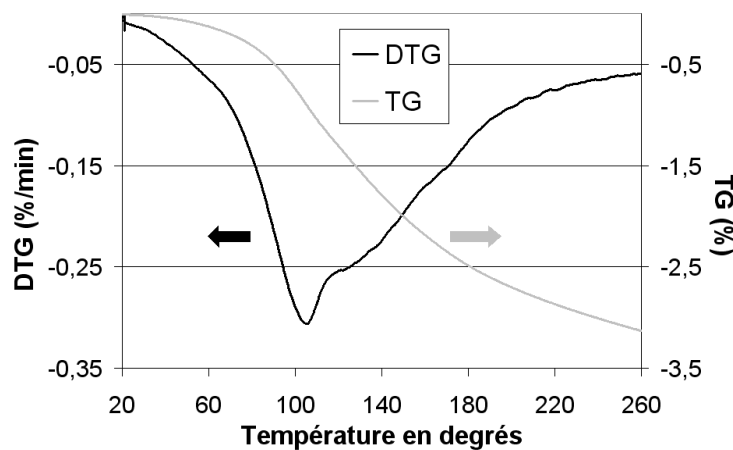


Figure 183 : Thermogrammes à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ d'un ciment hydraté 4H avec $E/C = 20$

Pour dissocier les pertes d'eau induites par les deux déshydratations, l'objectif de ce chapitre est de mettre au point une technique de désomation des thermogrammes de ciment hydraté. Cette étape de désomation est périlleuse, car les fonctions mathématiques ajustées à l'aide d'outils informatiques sont parfois hasardeuses et n'ont généralement aucun sens physique. L'étude des processus de décomposition thermique de l'ettringite et C-S-H semble donc indispensable pour donner un sens physique à la désomation des thermogrammes. Des quantifications précises de C-S-H et d'ettringite par analyse thermogravimétrique d'échantillon de ciment hydraté deviennent alors envisageables.

III.1 Modélisation cinétique de la décomposition thermique de l'ettringite

Seuls les principaux résultats sont rappelés dans cette partie. Pour plus de détails sur la méthodologie et les résultats expérimentaux, le lecteur pourra se reporter à l'étude complète détaillée à l'Annexe F de ce manuscrit.

Le produit de décomposition thermique de l'ettringite à une température inférieure à 120 °C est un composé métastable (appelé métaettringite) à 12 moles d'eau par mole de composé. Les différentes hypothèses utiles à la modélisation (pseudo-stationnarité et $\frac{d\alpha}{dt}(t) = \Phi E$) sont vérifiées grâce à la méthode des décrochements par ATG-DSC.

Le modèle géométrique développé est du type $f(\alpha) = (1-\alpha)^{1/2}$. Ce modèle géométrique correspond à la transformation de cylindres d'ettringite par germination instantanée et formation de la nouvelle phase de métaettringite par développement interne, avec une croissance limitée par une étape d'interface interne (*figure 184*).

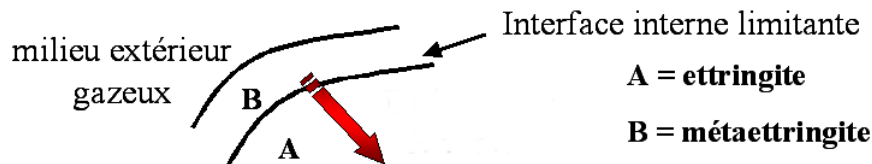


Figure 184 : Description du modèle géométrique

Enfin, la modélisation physico-chimique de la croissance en fonction de la température indique qu'une loi de type Arrhenius s'avère être une excellente approximation. Toutefois, nous nous limiterons au cas des transformations en condition isotherme pour s'affranchir de cette difficulté. Pour la décomposition thermique de l'ettringite en métaettringite, l'expression générale de la vitesse peut donc s'exprimer sous la forme (*équation 39*) :

$$\frac{d\alpha}{dt}(t) = \Phi(T_i, P) \times E(t, \Phi, \gamma) = g(T) \times (1 - \alpha)^{1/2}$$

Equation 39 : Expression de la vitesse d'avancement de décomposition de l'ettringite

Les courbes cinétiques théoriques et expérimentales sont alors tracées avec un accord quasiment parfait comme l'illustre la *figure 185*. Grâce à ce travail de modélisation cinétique, la connaissance quantitative des courbes de décomposition thermique d'ettringite, en condition isotherme, est maintenant possible.

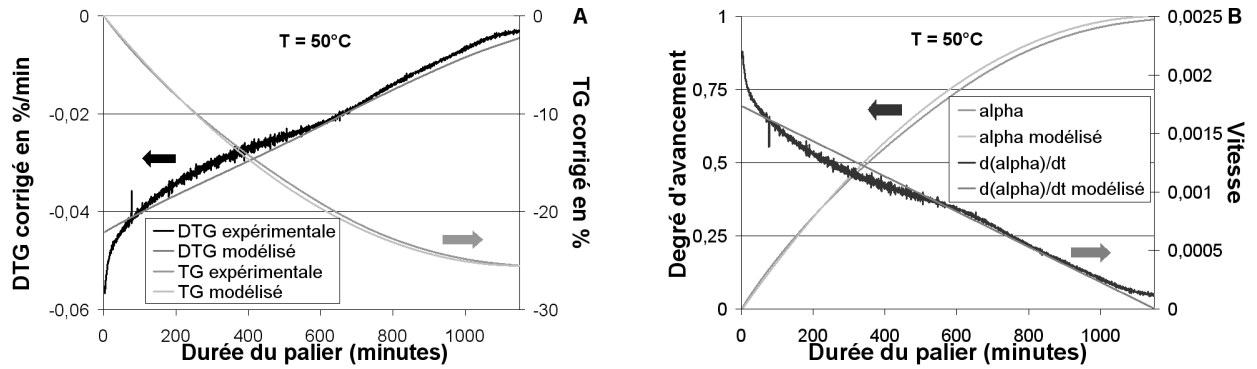


Figure 185 : Cinétiques des décompositions expérimentales et théoriques de l'ettringite

III.2 Étude de la décomposition thermique du C-S-H

Les mécanismes de décomposition thermique des C-S-H sont encore mal compris. Néanmoins, une étude expérimentale de la déshydratation et de la réhydratation des C-S-H tobermoritiques a permis d'élucider l'évolution de la structure lamellaire du C-S-H en cours de déshydratation [Gmira, 2003]. Le C-S-H non déshydraté présente un pic de cohérence à 14 Å (correspondant à distance interlamellaire entre deux feuillets). Cette structure est caractérisée par microscopie électronique à transmission (*figure 186*). Une transition structurale se produit à partir de 60 °C. Le pic de cohérence passe alors de 14 Å à 11 Å (*figure 187*).

Cette transition structurale ne s'accompagne que de la perte d'une seule molécule d'eau par cellule élémentaire (cellule élémentaire définie selon Hamid [Hamid, 1981]). Ensuite, durant la période où la phase à 11 Å est stable (entre 60 °C et 150 °C), la perte de 4 molécules d'eau par maille élémentaire intervient. L'espace de confinement interfoliaire et le nombre de molécules désorbées ne sont pas donc dépendants. La phase à 9 Å est ensuite obtenue pour des températures supérieures à 150 °C. Enfin, Gmira a montré que la transition 14-11 Å est irréversible en effectuant des expériences de déshydratation et réhydratation (*figure 188*).

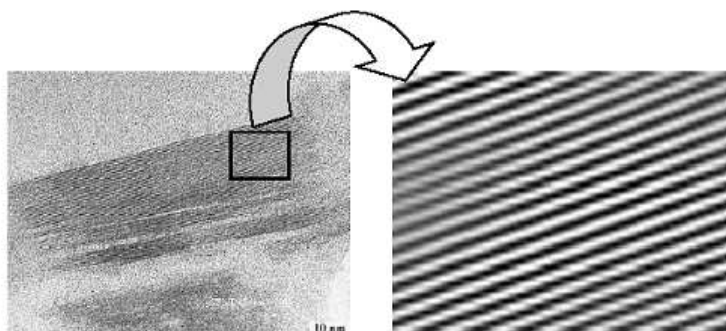


Figure 186 : Clichés MET d'un C-S-H tobermoritique de $C/S = 0,9$ [Gmira, 2003]

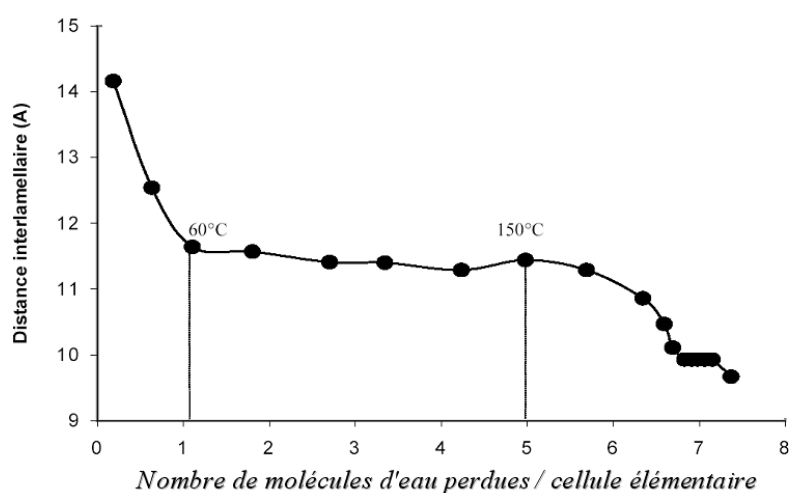


Figure 187 : Évolution de la distance interlamellaire en fonction du nombre de molécules d'eau désorbées pour un C-S-H tobermoritique de $C/S = 0,9$ [Gmira, 2003]

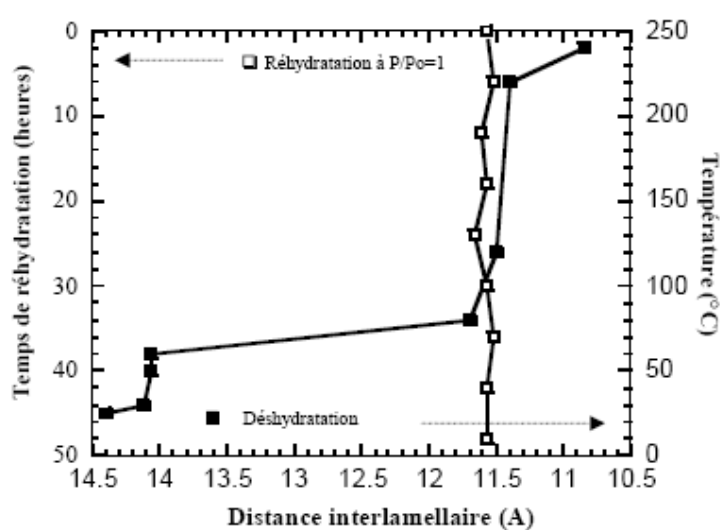


Figure 188 : Déshydratation et réhydratation après chauffage à 80 °C pour un C-S-H tobermoritique de $C/S = 0,9$ [Gmira, 2003]

Cependant l'approche cinétique proposée par Gmira reste perfectible. L'étude par ATVC (analyse thermique à vitesse contrôlée) et l'analyse thermogravimétrique ont permis de déterminer différentes énergies d'activation en utilisant une modélisation supposant une loi d'Arrhenius (sans démontrer que celle-ci était valable pour la ou les transformations thermiques considérées). En outre, Gmira propose un mécanisme de diffusion en appliquant des lois $f(\alpha)$ de type D1, D2, D3 et D4 selon [Sharp, 1966]. Néanmoins aucune preuve expérimentale n'a été mise en exergue pour confirmer cette hypothèse. Ainsi le point majeur du travail de Gmira est d'avoir clairement identifié les modifications structurales lors de la décomposition thermique du C-S-H (*figure 189*). Cependant, aucun mécanisme cinétique de décomposition n'a été clairement démontré.

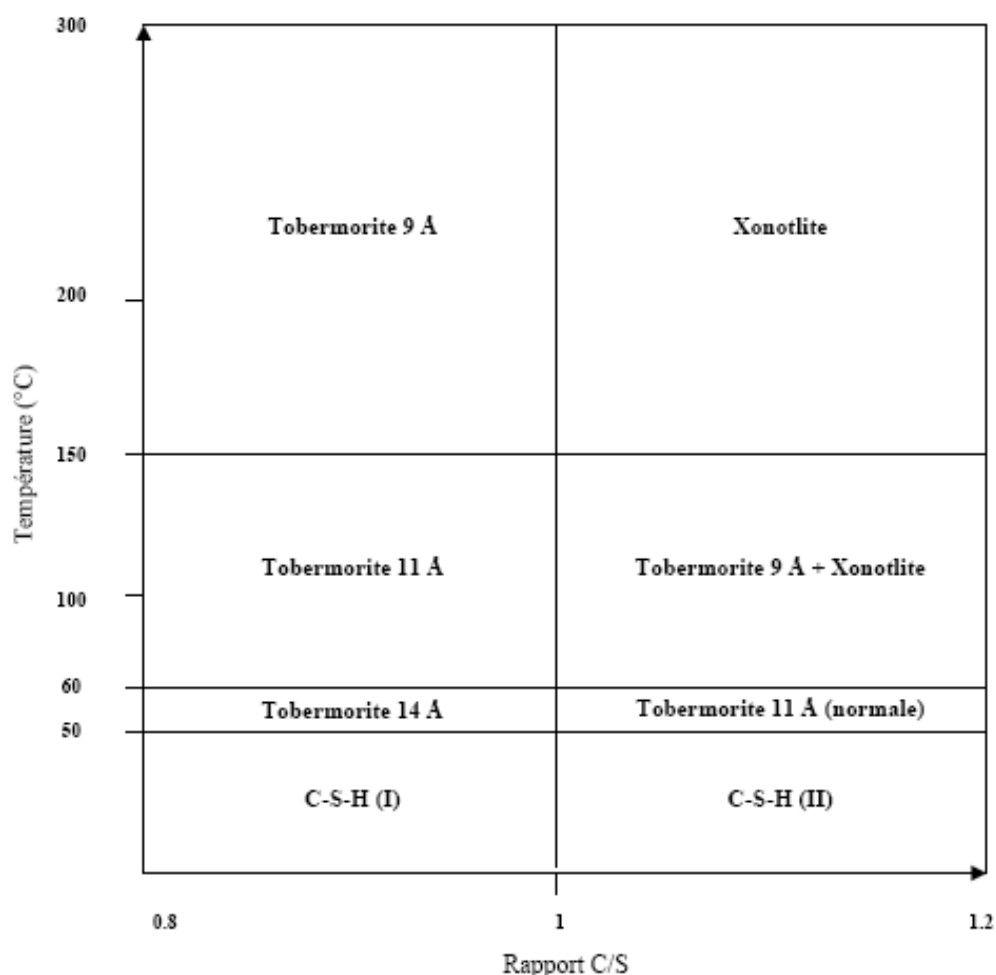


Figure 189 : Diagramme des phases rencontrées en conditions d'équilibre en fonction du C/S du C-S-H et de la température [Gmira, 2003]

Nos résultats sur les changements de structure d'un C-S-H tobermoritique de $C/s = 0,9$ (Annexe A.V) concordent ceux de Gmira. La distance interlamellaire du C-S-H est déterminée par diffractométrie des rayons X. Des études de déshydration *in situ* (expérience de diffractométrie de rayon X à haute température, Bruker D8 Advance, sous helium à 8 L.h⁻¹) et *ex situ* ont été réalisées en effectuant une succession d'isothermes entre 25 °C et 150 °C. Les résultats indiquent que la transition du C-S-H 14 Å au C-S-H 11 Å a lieu vers 60 °C dans nos conditions de déshydratation (*figure 190*).

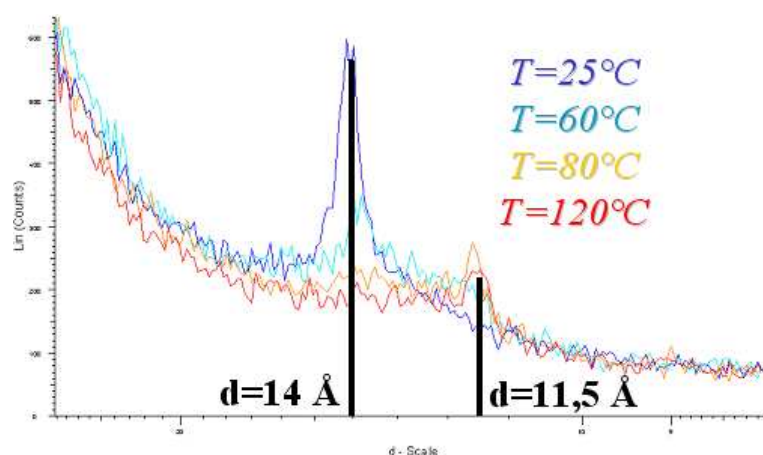


Figure 190 : Évolution de la distance interlamellaire en fonction de la température de l'isotherme de décomposition du C-S-H tobermoritique de $C/s = 0,9$

Une modélisation cinétique complète, de manière analogue à celle réalisée pour l'ettringite (cf. Chapitre F), n'a pu être menée faute de temps. Cependant l'étude de la décomposition en condition isotherme a été réalisée sous atmosphère très sèche (*figure 191*).

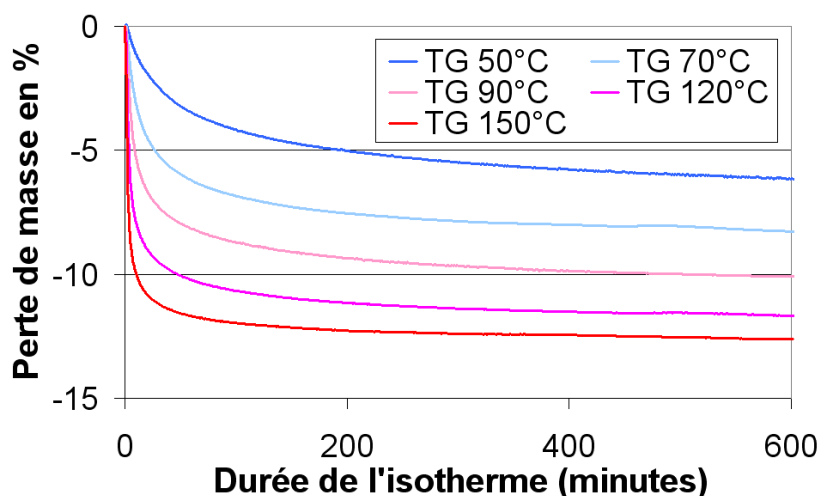
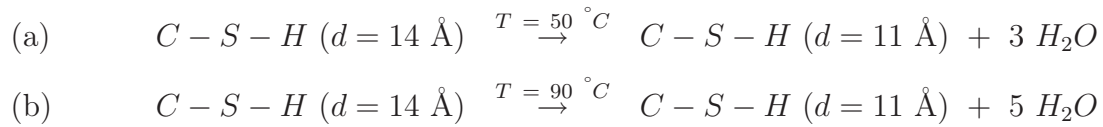


Figure 191 : Décomposition isotherme du C-S-H tobermoritique de $C/s = 0,9$ (sous flux d'argon)

Ces résultats nous ont permis de déterminer, pour le C-S-H que nous avons synthétisé et nos conditions de déshydratation, les pertes d'eau et les changements structuraux intervenant pour une isotherme donnée. Le cas des isothermes à 50 °C et à 90 °C est illustré par l'équation 40.



Equation 40 : Pertes d'eau et changements structuraux intervenant pour la décomposition isotherme à 50 °C et 90 °C du C-S-H tobermoritique de $c/s = 0,9$

III.3 Quantification de C-S-H et TSA par analyse thermique

L'amélioration de notre compréhension des décompositions thermiques de C-S-H et de l'ettringite permet d'envisager une méthode de quantification de la teneur en C-S-H et en TSA dans un échantillon de ciment hydraté. Le principe est de réaliser une décomposition isotherme de l'échantillon de ciment hydraté à 50 °C, puis sur le même échantillon lorsque la perte de masse n'évolue plus, de réaliser une décomposition isotherme à 90 °C. Un exemple de thermogramme ainsi obtenu est représenté sur la *figure 192*. Les pertes d'eau et les changements structuraux correspondant à chacune de ces deux décompositions thermiques sont récapitulés par l'équation 41.

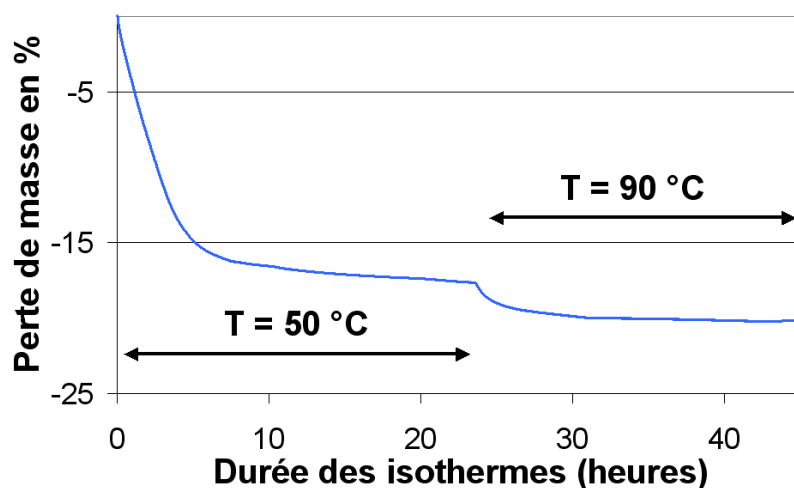
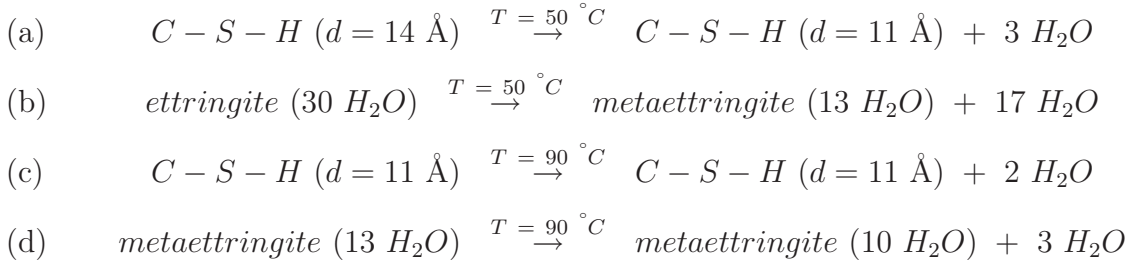


Figure 192 : Principe de la méthode de quantification pour un mélange de phases pures C-S-H et ettringite (sous flux d'argon)



Equation 41 : Pertes d'eau et changements structuraux intervenant pour la décomposition isotherme à 50 °C puis à 90 °C sur le même échantillon contenant du C-S-H et de l'ettringite

Par conséquent, la connaissance des chemins réactionnels de décomposition thermique nous permet d'écrire un système de deux équations à deux inconnues, correspondant à la décomposition thermique d'un échantillon contenant du C-S-H et de l'ettringite par une isotherme à 50 °C puis à 90 °C (équation 42) avec :

- ▷ $\Delta m_{TSA \ 50^\circ \text{C}}$ la perte de masse totale d'un échantillon d'ettringite pure lors de la décomposition isotherme à 50 °C
- ▷ $\Delta m_{TSA \ 90^\circ \text{C}}$ la perte de masse totale d'un échantillon d'ettringite pure lors de la décomposition isotherme à 50 °C puis à 90 °C
- ▷ $\Delta m_{CSH \ 50^\circ \text{C}}$ la perte de masse totale d'un échantillon de C-S-H pur lors de la décomposition isotherme à 50 °C
- ▷ $\Delta m_{CSH \ 90^\circ \text{C}}$ la perte de masse totale d'un échantillon de C-S-H pur lors de la décomposition isotherme à 50 °C puis à 90 °C
- ▷ $\Delta m_{50^\circ \text{C}}$ la perte de masse totale de l'échantillon de ciment hydraté lors de la décomposition isotherme à 50 °C (valeur expérimentale)
- ▷ $\Delta m_{90^\circ \text{C}}$ la perte de masse totale de l'échantillon de ciment hydraté lors de la décomposition isotherme à 50 °C puis à 90 °C (valeur expérimentale)
- ▷ K_{C-S-H} le pourcentage massique de C-S-H dans l'échantillon de ciment hydraté (paramètre inconnu à déterminer)
- ▷ K_{TSA} le pourcentage massique d'ettringite dans l'échantillon de ciment hydraté (paramètre inconnu à déterminer)

- (a) $\Delta m_{50\text{ }^{\circ}\text{C}} = K_{C-S-H} \times \Delta m_{CSH\text{ }50\text{ }^{\circ}\text{C}} + K_{TSA} \times \Delta m_{TSA\text{ }50\text{ }^{\circ}\text{C}}$
- (b) $\Delta m_{90\text{ }^{\circ}\text{C}} = K_{C-S-H} \times \Delta m_{CSH\text{ }90\text{ }^{\circ}\text{C}} + K_{TSA} \times \Delta m_{TSA\text{ }90\text{ }^{\circ}\text{C}}$

Equation 42 : Calcul des teneurs en C-S-H et ettringite par analyse thermique

III.4 *Validation partielle et limite de la méthode de quantification proposée*

La pertinence de cette méthode a été évaluée en calculant les paramètres K_{C-S-H} et K_{TSA} par l'équation 42 sur des mélanges binaires de C-S-H et d'ettringite de rapport connus. Les résultats montrent que la méthode de quantification est valable, au moins pour des mélanges de phases pures, avec une précision de 0,5 %.

Néanmoins, le passage à la quantification sur ciment demande certaines précautions et présente certaines limites :

- ▷ Les résultats sont valables pour la déshydratation d'un C-S-H bien particulier. Rien nous permet de penser que le C-S-H "naturellement" formé au cours de l'hydratation du ciment suit exactement le même chemin réactionnel que le C-S-H tobermoritique synthétique. Il s'avère donc indispensable d'étudier les pertes d'eau issues de la déshydratation d'un C-S-H obtenu après hydratation complète du C_3S en milieu très dilué (pour éviter la formation de la portlandite).
- ▷ La méthode suppose qu'aucune autre décomposition que celle du C-S-H et de l'ettringite n'a lieu durant les isothermes successifs à 50 °C et 90 °C. Cela nécessite donc que tout le gypse soit dissout pour effectuer la quantification sur les échantillons de ciment hydraté.

Calcul détaillé des degrés d'avancement

I Calcul du degré d'avancement pour le ciment

Cette annexe comprend l'étude complète portant sur le calcul des degrés d'avancement, et notamment les démonstrations relatives aux expressions de l'Annexe G.

Sur le même principe que le calcul de l'avancement de l'hydratation de C_3S en C-S-H au cours de l'hydratation du ciment, le calcul de l'avancement de l'hydratation du mélange C_3A et $C\bar{S}H_2$ en $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ est possible. Même si il n'a pas été utilisé durant ce travail, les calculs sont exposés dans cette annexe.

I.1 Bilan sur les ions sulfate

$$n \text{ SO}_4^{2-} \text{ en solution à } t = n \text{ SO}_4^{2-} \text{ initial} + n \text{ SO}_4^{2-} \text{ produit par (32d)} - n \text{ SO}_4^{2-} \text{ consommé par (32e)}$$

$$n \text{ SO}_4^{2-} \text{ produit par (32d)} = n \text{ C}\bar{S}H_2 \text{ dissout par (32d)}$$

$$n \text{ SO}_4^{2-} \text{ consommé par (32e)} = 3 n \text{ C}_6A\bar{S}_3H_{32} \text{ produit par (32e)} = 3 n \text{ C}_3A \text{ dissout par (32c)}$$

$$n \text{ SO}_4^{2-} \text{ en solution à } t = n \text{ SO}_4^{2-} \text{ initial} + n \text{ C}_6A\bar{S}_3H_{32} \text{ dissout par (32d)} - 3 n \text{ C}_3A \text{ dissout par (32c)}$$

Equation 43 : Expression de la quantité d'ions sulfate en solution à l'instant t

I.2 Bilan sur les ions hydroxyde

$$n \text{ OH}^- \text{ en solution à } t = n \text{ OH}^- \text{ initial} + n \text{ OH}^- \text{ produit par (32a) et (32c)} - n \text{ OH}^- \text{ consommé par (32b) et (32e)}$$

$$n \text{ OH}^- \text{ produit par (32a) et (32c)} = 4 n \text{ C}_3\text{S} \text{ dissout par (32a)} + 4 n \text{ C}_3\text{A} \text{ dissout par (32c)}$$

$$n \text{ OH}^- \text{ consommé par (32b) et (32e)} = 2(C/S - 1) n \text{ C-S-H} \text{ produit par (32b)} + 4 n \text{ C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32} \text{ produit par (32e)}$$

$$\text{or } n \text{ C}_3\text{S} \text{ dissout par (32a)} = n \text{ H}_2\text{SiO}_4^{2-} \text{ produit par (32a)}$$

$$\text{et } n \text{ H}_2\text{SiO}_4^{2-} \text{ consommé par (32b)} = n \text{ C-S-H} \text{ produit par (32b)}$$

$$\text{donc } n \text{ C}_3\text{S} \text{ dissout par (32a)} = n \text{ C-S-H} \text{ produit par (32b)}$$

$$\text{car } n \text{ H}_2\text{SiO}_4^{2-} \text{ produit par (32a)} = n \text{ H}_2\text{SiO}_4^{2-} \text{ consommé par (32b)} \text{ d'après les hypothèses (équation 33)}$$

$$\text{or } n \text{ C}_3\text{A} \text{ dissout par (32c)} = 1/2 n \text{ Al(OH)}_4^- \text{ produit par (32c)}$$

$$\text{et } 1/2 n \text{ Al(OH)}_4^- \text{ consommé par (32e)} = n \text{ C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32} \text{ produit par (32e)}$$

$$\text{donc } n \text{ C}_3\text{A} \text{ dissout par (32c)} = n \text{ C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32} \text{ produit par (32e)}$$

$$\text{car } n \text{ Al(OH)}_4^- \text{ produit par (32c)} = n \text{ Al(OH)}_4^- \text{ consommé par (32e)} \text{ d'après les hypothèses (équation 33)}$$

$$\text{Ainsi } n \text{ OH}^- \text{ en solution à } t = n \text{ OH}^- \text{ initial} + (4 - 2(C/S - 1)) n \text{ C}_3\text{S} \text{ dissout par (32a)}$$

$$n \text{ OH}^- \text{ en solution à } t = n \text{ OH}^- \text{ initial} + 2(3 - C/S) n \text{ C}_3\text{S} \text{ dissout par (32a)}$$

Equation 44 : Expression de la quantité d'ions hydroxyde en solution à l'instant t

I.3 Bilan sur les ions calcium

$$n \text{ Ca}^{2+} \text{ en solution à } t = n \text{ Ca}^{2+} \text{ initial} + n \text{ Ca}^{2+} \text{ produit par (32a) (32c) et (32d)} - n \text{ Ca}^{2+} \text{ consommé par (32b) et (32e)}$$

$$n \text{ Ca}^{2+} \text{ produit par (32a) (32c) et (32d)} = 3 n \text{ C}_3\text{S} \text{ dissout par (32a)} + 3 n \text{ C}_3\text{A} \text{ dissout par (32c)} + n \text{ C}\bar{\text{S}}\text{H}_2 \text{ dissout par (32d)}$$

$$n \text{ Ca}^{2+} \text{ consommé par (32b) et (32e)} = C/S n \text{ C-S-H} + 6 n \text{ C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32} \text{ produit par (32e)}$$

$$\text{or } n \text{ C}_3\text{S} \text{ dissout par (32a)} = n \text{ C-S-H} \text{ produit par (32b)}$$

$$\text{et } n \text{ C}_3\text{A} \text{ dissout par (32c)} = n \text{ C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32} \text{ produit par (32e)}$$

$$\text{donc } n \text{ Ca}^{2+} \text{ en solution à } t = n \text{ Ca}^{2+} \text{ initial} + (3 - C/S) n \text{ C}_3\text{S} \text{ dissout par (32a)}$$

$$- 3 n \text{ C}_3\text{A} \text{ dissout par (32c)} + n \text{ C}\bar{\text{S}}\text{H}_2 \text{ dissout par (32d)}$$

$$\text{or } n \text{ SO}_4^{2-} \text{ en solution à } t = n \text{ SO}_4^{2-} \text{ initial} + n \text{ C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32} \text{ dissout par (32d)} - 3 n \text{ C}_3\text{A} \text{ dissout par (32c)}$$

$$\begin{aligned} \text{donc } n \text{ Ca}^{2+} \text{ en solution à } t &= n \text{ Ca}^{2+} \text{ initial} - n \text{ SO}_4^{2-} \text{ initial} + (3 - C/S) n \text{ C}_3\text{S dissout par (32a)} \\ &+ n \text{ SO}_4^{2-} \text{ en solution à } t \end{aligned}$$

Equation 45 : Expression de la quantité d'ions calcium en solution à l'instant t

1.4 Calcul de l'avancement de C-S-H

1^{ère} méthode : calcul direct

$$\alpha(t) = \frac{n \text{ C} - \text{S} - \text{H produit par (32b)}}{n \text{ C}_3\text{S initial}} = \frac{n \text{ C}_3\text{S dissout par (32a)}}{n \text{ C}_3\text{S initial}}$$

Soit V le volume de la solution, or d'après l'équation 44 :

$$n \text{ OH}^- \text{ en solution à } t = n \text{ OH}^- \text{ initial} + 2 (3 - C/S) n \text{ C}_3\text{S dissout par (32a)}$$

$$\text{donc } \alpha(t) = V \times \frac{1/2 \times ([\text{OH}^-] \text{ en solution à } t - [\text{OH}^-] \text{ initial})}{(n \text{ C}_3\text{S initial} \times (3 - C/S))}$$

$$\text{or } [\text{OH}^- \text{ en solution à } t] = 10^{-(14-pH)},$$

ainsi un suivi pHmétrique permet de calculer $\alpha(t) = f(\text{pH})$:

$$\alpha(t) = V \times \frac{1/2 \times (10^{-(14-pH)} - [\text{OH}^-] \text{ initial})}{(n \text{ C}_3\text{S initial} \times (3 - C/S))}$$

Equation 46 : Expression de l'avancement de C-S-H (méthode 1)

2^{ème} méthode : utilisation de l'électroneutralité

D'après nos hypothèses (équation 33), les espèces ioniques prédominantes dans la solution sont les ions calcium, sulfate et hydroxyde. Les concentrations en ions alcalin n'interviennent pas dans le bilan de réactions chimiques (équation 31). Même si ces concentrations sont non négligeables, elles restent constantes dans le temps sur cette période d'hydratation. Si la somme des concentrations en ions sodium et potassium est notée par la constante T_e ($T_e = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+]$), l'électroneutralité s'écrit alors :

$$2 [\text{Ca}^{2+}] \text{ en solution à } t + T_e = 2 [\text{SO}_4^{2-}] \text{ en solution à } t + [\text{OH}^-] \text{ en solution à } t$$

ainsi on obtient : $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{en solution à } t} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{en solution à } t} + \frac{1}{2} (T_e - [\text{OH}^-]_{\text{en solution à } t})$

$$\begin{aligned} \text{or } n \text{ Ca}^{2+}_{\text{en solution à } t} &= n \text{ Ca}^{2+}_{\text{initial}} + n \text{ SO}_4^{2-}_{\text{initial}} + (3 - C/S) n \text{ C}_3\text{S}_{\text{dissout par (32a)}} \\ &+ n \text{ SO}_4^{2-}_{\text{en solution à } t} \quad (\text{équation 45}) \end{aligned}$$

donc en exprimant $\text{C}_3\text{S}_{\text{dissout par (32a)}}$ d'après l'équation 45, comme $[\text{OH}^-]_{\text{en solution à } t} = 10^{-(14-pH)}$

$$\text{on obtient : } \alpha(t) = V \times \frac{\frac{1}{2} \times ([\text{OH}^-]_{\text{en solution à } t} - T_e) - ([\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} - [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{initial}})}{(n \text{ C}_3\text{S}_{\text{initial}} \times (3 - C/S))}$$

$$\text{donc : } \alpha(t) = V \times \frac{\frac{1}{2} \times 10^{-(14-pH)} - (T_e) + ([\text{Ca}^{2+}]_{\text{initial}} - [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{initial}})}{(n \text{ C}_3\text{S}_{\text{initial}} \times (3 - C/S))}$$

$$\text{finalement : } \alpha(t) = V \times \frac{\frac{1}{2} \times (10^{-(14-pH)} - [\text{OH}^-]_{\text{initial}})}{(n \text{ C}_3\text{S}_{\text{initial}} \times (3 - C/S))}$$

Equation 47 : Expression de l'avancement de C-S-H (méthode 2)

Liste des figures

1	Les différentes stœchiométries du C-S-H	8
2	Rapport CaO/SiO_2 du C-S-H en fonction de $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$	8
3	Induction de la précipitation de C-S-H en fonction de la sursaturation β	10
4	Diagramme chaux-silice lors de l'hydratation de C_3S	14
5	Hydratation du C_3S avec différentes concentrations initiales en hydroxyde de calcium	17
6	Diagramme chaux-silice pour l'hydratation du C_3S	18
7	Variation du mode de croissance de C-S-H à la surface du C_3S en fonction de $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$. .	19
8	Avancement de l'hydratation du C_3S en fonction de $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ maintenue constante	20
9	Impact de la sursaturation maximale : hydratation lente	21
10	Impact de la sursaturation maximale : hydratation rapide	22
11	Impact de la granulométrie sur l'hydratation du C_3A en présence de gypse	24
12	Interactions entre C_3S , C_3A , gypse et CH lors de l'hydratation	25
13	Structure de la cellulose	26
14	Structure du méthyle cellulose (MC)	26
15	Structure de l'hydroxyéthyle cellulose (HEC)	27
16	Structure du méthyle hydroxypropyle cellulose (MHPC)	27
17	Structure du méthyle hydroxyéthyle cellulose (MHEC)	27
18	Structure d'un éther de cellulose avec $\text{R}=\text{H}$, OCH_3 , POOH ou EOOH	28
19	Représentation d'un polymère associatif (A) et d'une micelle de type fleur (B)	29
20	Structures associatives et évolution en fonction de la concentration	29
21	Représentation du β glucose (A) et du motif d'anhydroglucose (B)	32
22	Comparaison des capacités de rétention d'eau	33
23	Cinétiques d'hydratation avec des polysaccharides	33
24	Cinétique de formation de CH avec des polysaccharides	34
25	Cinétique de formation de TSA avec des polysaccharides	34
26	Mécanismes d'interaction possibles	35

27	Interaction carboxylate-ciment	38
28	Schéma du dispositif conductimétrique	40
29	Préparation des échantillons pour l'analyse en chromatographie ionique	41
30	Schéma du calorimètre et de la préparation de l'échantillon	43
31	Diffractogramme du ciment anhydre et hydraté pendant 24 heures	44
32	Spectre IRTF des éthers de cellulose C2 et D2	45
33	Préparation des échantillons pour analyse par CPG-SM	48
34	Comparaison des mesures d'adsorption effectuées par Mueller (A) et Pourchez (B)	49
35	Principe de l'essai de rétention d'eau ASTM C91	52
36	Etapas de l'essai de rétention d'eau DIN 18555	52
37	Dispositif de mesure de la perméabilité à l'eau sous pression	53
38	Dispositif de mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau dit de "la coupelle sèche"	54
39	Suivi conductimétrique d'une hydratation dans l'eau avec $P/C = 2\%$	59
40	Retard de précipitation de CH pour les HEC avec une hydratation dans l'eau	59
41	Retard de précipitation de CH pour les HEC avec une hydratation dans l'eau de chaux	60
42	Suivi conductimétrique avec $P/C = 2\%$ et une hydratation dans l'eau de chaux	60
43	Influence de $\overline{M_p}$ sur la précipitation de CH	62
44	Influence du % EOOH sur la précipitation de CH	63
45	Suivi conductimétrique avec $P/C = 2\%$ et une hydratation dans l'eau	65
46	Retard de précipitation de CH pour les MHEC-MHPC (hydratation dans l'eau)	65
47	Suivi conductimétrique avec $P/C = 2\%$ et une hydratation dans l'eau de chaux	66
48	Retard de précipitation de CH pour les MHEC-MHPC dans l'eau de chaux	66
49	Influence de $\overline{M_p}$ sur la précipitation de CH	67
50	Influence de % POOH sur la précipitation de CH	69
51	Influence de % OCH_3 sur la précipitation de CH	71
52	Evolution de la teneur en CH et C_3S par la méthode de Rietveld	72
53	Formation des chélates à partir des ions carboxylates et calcium	76
54	Capacité des éthers de cellulose à complexer les ions calcium	77
55	Spectres UV des filtrats de polysaccharides dans une solution d'hydroxyde de calcium	78
56	Chromatogramme de U2 dégradé dans l'eau et dans une solution d'hydroxyde de calcium	80
57	Quantification des produits de dégradation des HEC	81
58	Quantification des produits de dégradation des MHPC	82
59	Dégradation alcaline d'une chaîne glycosidique	83
60	Arrêt de la dégradation alcaline par formation d'un métrasaccharinate	84
61	Retard de chaque produit de dégradation à une concentration seuil	85
62	Retard des solutions synthétiques des HEC dégradés	86

63	Influence de la dégradation sur le retard induit par les HEC	87
64	Influence du volume de solution d'hydroxyde de calcium sur le retard d'hydratation	90
65	Influence de la quantité de ciment (A) et de polymère (B) sur le retard d'hydratation	91
66	Variation du retard sur la précipitation de la portlandite avec le rapport P/C	91
67	Influence de la dissolution des adjuvants sur la précipitation de la portlandite	92
68	Hydratation du C_3S , $L/s = 20$, $P/C = 2\%$, $[Ca(OH)_2] = 20\text{ mM}$	93
69	Ajouts différés de C_3S avec $L/s = 40$, $P/C = 2\%$, $[Ca(OH)_2] = 20\text{ mM}$	94
70	Ajout différé d'eau et ajout différé de C-S-H	95
71	Impact des éthers de cellulose sur la dissolution du C_3S et du C_3A	96
72	Dissolution du C_3S pour différentes $[Ca(OH)_2]$	97
73	Impact des éthers de cellulose sur la dissolution du C_3S et du C_3A	98
74	Dissolution d'un ciment gris dans l'eau avec $L/s = 20$ et $P/C = 2\%$	98
75	Hydratation du C_3A sans sulfate avec $L/s = 20$ et $[Ca(OH)_2] = 20\text{ mM}$	101
76	Diagramme chaux-alumine-eau et chemin associé à l'hydratation du C_3A sans sulfate	101
77	Hydratation du C_3A sans gypse et adsorption pour une concentration initiale de 15 mg/g	102
78	Hydratation du C_3A avec H1, $L/s = 20$, $P/C = 2\%$ et $[Ca(OH)_2] = 20\text{ mM}$	103
79	Diagramme chaux-alumine-eau et hydratation du C_3A avec H1 et sans sulfate	103
80	Hydratation du C_3A avec 2% de gypse, $L/s = 20$ et $[Ca(OH)_2] = 20\text{ mM}$	107
81	Hydratation du C_3A avec 2 à 20% de gypse, $L/s = 20$ et $[Ca(OH)_2] = 20\text{ mM}$	107
82	Hydratation du C_3A avec 2% de gypse et adsorption	108
83	Hydratation du C_3A avec 10% de gypse, $L/s = 20$, $P/C = 2\%$ et $[Ca(OH)_2] = 20\text{ mM}$	108
84	Hydratation du C_3A avec H1, 2% de gypse, $L/s = 20$, $P/C = 2\%$ et $[Ca(OH)_2] = 20\text{ mM}$	110
85	Hydratation du C_3S et adsorption pour une concentration initiale de 15 mg/g	112
86	Effets des adjuvants sur la pente conductimétrique et la durée de la période de faible activité	113
87	Hydratation du C_3S à 20 mM et caractéristiques du point d'inflexion conductimétrique	117
88	Hydratation du C_3S à 15 mM et caractéristiques du point d'inflexion conductimétrique	117
89	Isotherme d'adsorption des éthers de cellulose sur le C-S-H	120
90	Liaisons hydrogène inter et intramoléculaires au sein de la fibre de cellulose	121
91	Schéma de l'adsorption d'un polysaccharide sur une surface minérale	122
92	Hydratation du C_3S en présence de H1 à 15 mM	124
93	Hydratation du ciment (A) et du C_3S (B) avec $L/s = 20$, $P/C = 2\%$ et $[Ca(OH)_2] = 20\text{ mM}$	126
94	Hydratation du ciment avec ajout retardé de métasilicate de sodium et adsorption	127
95	Hydratation du ciment avec ajout retardé de H1	128
96	Hydratation du ciment et adsorption sur la portlandite	129
97	Isotherme d'adsorption des éthers de cellulose sur la portlandite	130
98	Influence de la nature du ciment sur le retard d'hydratation	131
99	Calorimétrie isotherme à $25\text{ }^\circ\text{C}$ de l'hydratation en pâte de ciment	132

100	Diffractogrammes des stoppages d'hydratation avec $L/s = 0,4$ et $P/C = 0,5 \%$	133
101	Spectres IR (mode ATR) des stoppages d'hydratation avec $L/s = 0,4$ et $P/C = 0,5 \%$	133
102	Thermogrammes des stoppages d'hydratation	134
103	Cinétique de formation de la portlandite	134
104	Calorimétrie isotherme à 25°C de l'hydratation en pâte de ciment avec mélange externe . . .	135
105	Cinétique de consommation des éthers de cellulose H1 et U2 lors de l'hydratation du ciment	136
106	Retard de précipitation de CH pour les éthers de cellulose et les latex	141
107	Retard de précipitation de CH pour les systèmes ternaires	141
108	Comparaison des méthodes DIN et ASTM pour la rétention d'eau des mortiers	147
109	Seuil d'écoulement des mortiers CEReM en fonction de la teneur en éther de cellulose . . .	149
110	Viscosité des mortiers (A) et structure associative (B)	150
111	Rétention d'eau en fonction de la masse moléculaire des éthers de cellulose	151
112	Aspect macroscopique des éprouvettes de mortiers CEReM	153
113	Diffusion d'un principe actif à travers un gel d'éther de cellulose	154
114	Hydratation d'un MHEC par microscopie environnementale [Bertrand, 2004]	155
115	allure des pics de fusion de l'eau pure et d'éther de cellulose hydraté	156
116	Quantification de l'eau "liée" dans les éthers de cellulose partiellement hydratés	157
117	Surface de fracture d'un mortier frais et mélange frais de filler, d'eau et de polymère	158
118	Observation d'un échantillon de filler hydraté contenant un adjuvant marqué	159
119	Observation d'une solution de polymère par microscopie à lumière polarisée	159
120	Impact des éthers de cellulose sur l'absorption d'eau par capillarité et tension superficielle .	161
121	Impact des éthers de cellulose sur la perméabilité à l'eau liquide et à la vapeur d'eau	162
122	Pores non saturés en eau d'un mortier avec éther de cellulose	164
123	Porosimétrie par intrusion de mercure de pâtes de ciment à l'état durci	165
124	Analyse d'images 2D des macropores d'une pâte de ciment	166
125	Plans de coupe et traitement d'images des pâtes de ciment à l'état durci	167
126	Analyse d'images 2D sur pâte de ciment à l'état durci	167
127	Microstructure par microtomographie X des pâtes de ciment adjuvanté à l'état durci	169
128	Microstructure d'une pâte de ciment non adjuvanté en fonction du temps d'hydratation . .	170
129	Microstructure d'une pâte de ciment adjuvanté en fonction du temps d'hydratation	171
130	Dosage des éthers de cellulose : relation entre absorbance et concentration	187
131	Représentation des éléments constituant un AFM	188
132	Description de la cellule en milieu liquide et de la pointe AFM	188
133	Principe du marquage au FITC	189
134	Calcul de la tension superficielle par la méthode de la goutte pendante	190
135	Étalonnage de l'appareillage de cryo-DSC avec de l'eau pure	191

136	Abaque permettant des conversions entre pourcentages massiques, MS et DS	196
137	Chromatogramme et temps de rétention des MHPC D1 et D2	198
138	Droite d'étalonnage de SEC avec les 8 polymaltotrioses	199
139	Bilan des résultats d'adsorption et surface spécifique des phases minérales	205
140	Adsorption des éthers de cellulose sur les phases hydratées	206
141	Adsorption des éthers de cellulose sur les phases anhydres	207
142	Isotherme d'adsorption des adjuvants sur la portlandite (A) et le C-S-H (B)	207
143	Hydratation du C ₃ S à 10 mM et caractéristiques du point d'inflexion conductimétrique . . .	208
144	Hydratation du C ₃ S à 20 mM en présence de H1 (A) et U2 (B)	209
145	Hydratation du C ₃ S à 15 mM en présence de H1 (A) et U2 (B)	209
146	Hydratation du C ₃ S à 10 mM en présence de H1 (A) et U2 (B)	209
147	Hydratation du ciment avec ajout retardé de HEC	210
148	Hydratation du ciment avec ajout retardé de MHPC	210
149	Observation par AFM de l'hydratation <i>in situ</i> d'un comprimé de C ₃ S	211
150	Observation par AFM de l'hydratation <i>in situ</i> d'un comprimé de C ₃ S avec H1	211
151	Calorimétrie isotherme à 25 °C de l'hydratation en pâte de ciment	212
152	Diffractogrammes des stoppages d'hydratation avec L/s = 0,4 et P/c = 0,5 %	213
153	Spectres IR (mode ATR) des stoppages d'hydratation avec L/s = 0,4 et P/c = 0,5 %	214
154	Thermogrammes des stoppages d'hydratation	215
155	Uniformisation des niveaux de gris et seuillage des images	221
156	Microstructure d'une pâte de ciment non adjuvanté en fonction du temps d'hydratation . .	222
157	Microstructure d'une pâte de ciment adjuvanté avec H1 en fonction du temps d'hydratation	223
158	Microstructure d'une pâte de ciment adjuvanté avec N7 en fonction du temps d'hydratation	224
159	Microstructure d'une pâte de ciment adjuvanté avec U2 en fonction du temps d'hydratation	225
160	Microstructure d'une pâte de ciment adjuvanté avec P1 en fonction du temps d'hydratation	226
161	Structure cristallographique de l'ettringite	228
162	Décomposition de TSA en fonction de P _{H₂O}	229
163	Déshydratation isobare de TSA en fonction de la température et du temps	229
164	Structure cristallographique de la despuljosite	230
165	Décomposition <i>in situ</i> de l'ettringite par DRX chauffant	232
166	Thermogramme de décomposition isotherme de l'ettringite	232
167	Vérification de la pseudo-stationnarité en condition isotherme	233
168	Vérification de la pseudo-stationnarité en programmation de température	234
169	Principe du test du ΦE	235
170	Méthode des décrochements pour le test du ΦE	236
171	Courbes cinétiques et de vitesse de décomposition isotherme de l'ettringite	236

172	Test du cas limite pour la décomposition de l'ettringite	237
173	Clichés de l'ettringite (A) et de la métaettringite (B)	238
174	Description du modèle géométrique	238
175	Schéma de la décomposition thermique de l'ettringite en métaettringite	239
176	Validation du modèle géométrique E	239
177	Correspondance entre $\Phi(T)$ et une loi d'Arrhenius	241
178	Principe pour la détermination de $\Phi(T)$	242
179	Tracé expérimental de $\Phi(T)$ entre 55 °C et 70 °C	242
180	Cinétiques de décomposition de TSA expérimentales et théoriques	244
181	Avancement de l'hydratation de C_3S dans une suspension de ciment dans l'eau	251
182	Cinétique d'hydratation d'une phase pure de C_3S dans l'eau	252
183	Thermogramme de ciment hydraté 240 min à $E/C=20$	253
184	Description du modèle géométrique	254
185	Cinétiques des décompositions expérimentales et théoriques de l'ettringite	255
186	Clichés MET d'un C-S-H tobermoritique de $C/S = 0,9$ [Gmira, 2003]	256
187	Évolution de la distance interlamellaire du C-S-H lors de la décomposition	256
188	Déshydratation et réhydratation après chauffage à 80 °C du C-S-H	256
189	Diagramme des phases rencontrées en conditions d'équilibre en fonction de la température .	257
190	Évolution de la distance interlamellaire en fonction de la température	258
191	Décomposition isotherme du C-S-H	258
192	Principe de la méthode de quantification pour un mélange de phases pures	259

Liste des Tableaux

1	Poids économique de l'éther de cellulose dans la formulation du mortier CEReM	2
2	Composition chimique en oxydes d'un ciment ordinaire et notation cimentaire	8
3	Principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment	9
4	Les différentes classes d'adjuvant	30
5	Formulation du mortier CEReM	51
6	Panels de HEC présentant uniquement une variation de \overline{M}_p	61
7	Panels de HEC présentant uniquement une variation de % EOOH	63
8	Panels de MHEC-MHPC présentant uniquement une variation de \overline{M}_p	67
9	Panels de MHPC présentant uniquement une variation de % POOH	68
10	Panels de MHPC présentant uniquement une variation de OCH_3	70
11	Panels d'éther de cellulose pour l'étude de la stabilité en milieu alcalin	79
12	Produits de dégradation identifiés par CPG-SM	80
13	Composition des solutions synthétiques de dégradation	86
14	Impact des éthers de cellulose sur la quantité de germes initiaux de C-S-H	115
15	Ajout différé de H1 et pentes conductimétriques	128
16	Caractéristiques des différents ciments utilisés	131
17	Description des différents latex utilisés pour les études CEReM [Goto, 2006]	140
18	Rapport massique eau sur polymère pour obtenir une "transition solide-liquide"	157
19	Densité apparente des matériaux cimentaires en fonction de l'éther de cellulose introduit . .	165
20	Valeurs des mobilités λ^0_i de quelques ions à 25 °C ($\text{S.cm}^2/\text{équivalent}$)	183
21	Conditions d'analyse en chromatographie ionique	184
22	Gradient pour l'analyse des anions en chromatographie ionique	184

23	Composition en oxydes du ciment anhydre	193
24	Teneur en phases par approximation de Bogue corrigée	194
25	Teneur en phases par DRX et méthode de Rietveld	194
26	Degrés de substitution des molécules MHEC-MHPC	195
27	Degrés de substitution des molécules HEC	197
28	Masse moléculaire des molécules MHEC-MHPC	199
29	Masse moléculaire des molécules HEC	200
30	Données cinétiques d'hydratation avec les molécules MHEC-MHPC	202
31	Données cinétiques d'hydratation avec les molécules HEC	203
32	Paramètres m_o et b des isothermes d'adsorption de type Langmuir	208

Liste des équations

1	Réaction de dissolution du C_3S	13
2	Réactions de formation de l'hydrosilicate de calcium et de la portlandite	13
3	Bilan de l'hydratation de C_3A sans gypse	15
4	Bilan de l'hydratation de C_3A en présence de gypse	15
5	Bilan simplifié des réactions d'hydratation du ciment au "jeune âge"	16
6	Calcul du DS et MS pour un MHPC	28
7	Quantification de la teneur en CH et $CaCO_3$ par ATG-DSC	42
8	Calcul de \overline{M}_n , de \overline{M}_p et de l'indice de polydispersité I_p	46
9	Calcul de la capacité de rétention d'eau d'un mortier	51
10	Expression de la perméabilité d'un enduit à la vapeur d'eau	54
11	Hydratation du C_3A sans sulfate et dans une solution d'hydroxyde de calcium	99
12	Dissolution du C_3S (a) et précipitation de l'hydrosilicate de calcium (b)	114
13	Relation de Mark-Houwink-Sakurada [Fontanille et al., 2002]	148
14	Modèle Herschel-Bulkley [Couarraze et al., 2000]	148
15	Expression de la pression capillaire et de la succion pour un pore cylindrique	160
16	Loi de Kohlrausch	183
17	Formules de Bogue	193
18	Calcul du DS (a) et de MS (b) pour un MHEC	196
19	Calcul de MS pour un HEC	197
20	Isotherme d'adsorption de type Langmuir	207
21	Expression générale de la vitesse selon Sharp	230
22	Expression générale de la vitesse selon Soustelle	231
23	Equation bilan de la décomposition thermique de l'ettringite	232
24	Calcul expérimental du degré d'avancement en fonction de la perte de masse	234
25	Expression générale de la vitesse en condition isotherme	237
26	Expression générale de la vitesse en condition non isotherme	240
27	Vérification de la loi d'Arrhénius par la méthode dérivée	240

28	Expression de la vitesse d'avancement de décomposition de l'ettringite	243
29	Calcul du degré d'avancement modélisé	243
30	Avancement d'une réaction	248
31	Degré d'avancement et vitesse d'une réaction	248
32	Bilan simplifié des réactions d'hydratation du ciment au jeune âge	248
33	Hypothèses sur $[H_2SiO_4^{2-}]$ et $[Al(OH)_4^-]$ pour la modélisation du système	249
34	Expression de la quantité d'ions sulfate en solution à l'instant t	249
35	Expression de la quantité d'ions hydroxyde en solution à l'instant t	249
36	Expression de la quantité d'ions calcium en solution à l'instant t	249
37	Expression de l'avancement de C-S-H	250
38	Calcul de C/s à partir de $[Ca(OH)_2]$ de la solution interstitielle	250
39	Expression de la vitesse d'avancement de décomposition de l'ettringite	254
40	Pertes d'eau et changements structuraux pour les isothermes à 50 °C et 90 °C	259
41	Pertes d'eau et changements structuraux pour les isothermes à 50 °C puis à 90 °C	260
42	Calcul des teneurs en C-S-H et ettringite	261
43	Expression de la quantité d'ions sulfate en solution à l'instant t	263
44	Expression de la quantité d'ions hydroxyde en solution à l'instant t	264
45	Expression de la quantité d'ions calcium en solution à l'instant t	265
46	Expression de l'avancement de C-S-H (méthode 1)	265
47	Expression de l'avancement de C-S-H (méthode 2)	266

Bibliographie

- Agrawal, A., Manek, R., Kolling, W., and Neau, S. (2003). *Studies on the interaction of water with ethylcellulose : effect of polymer particle size.* AAPS pharmSciTech, 4.
- Alen, R., Niemelä, K., and Sjöström, E. (1984). *Gas-liquid chromatographic separation of hydroxy mono-carboxylic acids and dicarboxylic acids on a fused-silica capillary column.* Journal of Chromatography A, 301 :273–276.
- ASTM (2003). *Standard C91 section 7.2 and 7.3 - Specification for masonry cement : determination of water retention and air content.* American Society for Testing Materials.
- Barret, P. (1979). *Sur l'existence d'un stade d'hydroxylation superficielle dans le processus de dissolution du silicate tricalcique $3\text{CaO},\text{SiO}_2$ et son influence sur la solubilité de ce constituant du ciment.* C. R. Acad. Sc. Paris, 288(C) :461–464.
- Barret, P. and Bertrandie, D. (1986). *Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents : Ca_3SiO_5 and beta Ca_2SiO_4 .* Journal de Chimie Physique, 83(n°11/12).
- Barret, P. and Bertrandie, D. (1988). *Comment on "Aqueous Solubility Relationships for two types of Calcium Silicate Hydrate".* Journal of American Ceramic Society, 71(2) :C113–C115.
- Barret, P., Menetrier, D., and Bertrandie, D. (1983). *Mechanism of C_3S dissolution and problem of the congruency in the very initial period and later one.* Cement and Concrete Research, 13 :728–738.
- Baumgartner, S., Kristl, J., and Peppas, N. (2002). *Network structure of cellulose ethers used in pharmaceutical applications during swelling and at equilibrium.* Pharmaceutical Research, 19 :1084–1090.
- Belton, P. (1997). *NMR and the mobility of water in polysaccharide gels.* International Journal of Biological Macromolecules, 21 :81–88.
- Benard, P. (2005). *Etude de l'action des phosphates présents dans l'eau de gâchage sur l'hydratation d'un ciment Portland.* Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne.

- Bensted, J. (1974). *Some applications of infrared and raman spectroscopy in cement chemistry*. Cement Technology, pages 440–450.
- Bertrand, L. (2004). *Influence d'un MHEC sur les propriétés physiques et mécaniques d'un enduit de rénovation de façade. Etude de l'adhérence de l'enduit sur une pierre de tuffeau*. Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon.
- Birchall, J., Howard, A., and Double, D. (1980). *Some general considerations of a membrane/osmosis model for Portland cement hydration*. Cement and Concrete Research, 10 :145.
- Boller, E., Cloetens, P., Baruchel, J., Tafforeau, P., Rozenbaum, O., and Pourchez, J. (2006). *(Synchrotron X-Ray microtomography : a high resolution, fast and quantitative tool for rock characterization*. Proceeding of the 2nd International Workshop on X-Ray CT for GEOMATERIALS : GeoX 2006.
- Bouineau, V., Pijolat, M., and Soustelle, M. (1998). *Characterisation of the chemical reactivity of a CaCO_3 powder for its decomposition*. Journal of the European Ceramic Society, 18(9) :1319–1324.
- Brun, C. (1997). *Modélisation de la cinétique de réduction d'oxydes d'uranium par l'hydrogène. Réactivités de germination et de croissance*. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Brun, C., Valdivieso, F., Pijolat, M., and Soustelle, M. (1999). *Reduction by hydrogen of U_3O_8 into UO_2 : Nucleation and growth, influence of hydration*. Physical Chemistry Chemical Physics, 1(3) :471–477.
- Clasen, C. and Kulicke, W. (2001). *Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives*. Progress in Polymer Science, 26(9) :1839–1919.
- Collepari, M., Baldini, G., and Pauri, M. (1979). Journal of American Ceramic Society, 62 :33.
- Comparet, C., Nonat, A., Pourchet, S., Guicquéro, J., Gartner, E., and Mosquet, M. (1997). *Chemical interaction of Di-Phosphate terminated monofunctional Polyoxyethylen superplasticizer with hydrating tricalcium silicate*. Proceeding of the 6th CANMET-ACI International Conference on Superplasticizers and Others Chemical Admixtures in Concrete.
- Coster, M. and Chermant, J. (1985). *Précis d'analyse d'images*.
- Couarraze, G. and Grossiord, J. (2000). In Initiation à la rhéologie, 3^{me} édition. Tec et DOC.
- Crössmann, F. and Klaus, W. (1974). *Wasserlösliche Celluloseäther im Spiegel der Anwendungstechnik*. HOECHST, 8 :875–878.
- CSTB (1982). *Modalités d'essais des enduits extérieurs d'imperméabilisation de mur à base de liants hydrauliques*. Cahiers du CSTB 1779, pages 1–8.

- CSTB (1993). *Certification CSTBat des enduits monocouches d'imperméabilisation (Classification ME-RUC)*. Cahiers du CSTB 2669, pages 1–16.
- Cuesta, G., Suarez, N., Bessio, M., Ferreira, F., and H., M. (2003). *Quantitative determination of pneumococcal capsular polysaccharide serotype 14 using a modification of phenol-sulfuric acid method*. Journal of Microbiology Methods, 52 :69–73.
- Damidot, D. (1990). *Etude de l'hydratation du silicate tricalcique en suspension diluée par microcalorimétrie isotherme*. Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne.
- Damidot, D. and Glasser, F. (1992). *Thermodynamic investigation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 50°C and 85°C*. Cement and Concrete Research, 22(6) :1179–1191.
- Damidot, D. and Nonat, A. (1992). *A method for determining the advancement of the hydration of C_3S in diluted suspensions by means of simultaneous conductimetric and calorimetric measurements*. Proceeding of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, pages 227–236.
- Damidot, D., Sorrentino, D., and Guinot, D. (1997). *Factors influencing the nucleation and growth of the hydrates in cementitious systems : an experimental approach*. Proceedings of the 2nd International RILEM Symposium, pages 161–197.
- David, S. (1995). *Chimie moléculaire et supramoléculaire des sucres, introduction chimique aux glycosciences*. InterEditions, CNRS éditions.
- DIN (2000). *Standard DIN 18555 : Determination of water retentivity of freshly mixed mortar by the filter plate method*. Deutsches Institut für Normung.
- Esquenet, C. (2003). *Propriétés structurales et dynamiques des solutions de polyélectrolytes rigides et semi-rigides et de polysaccharides associatifs*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- Feldman, R. and Ramachandran, V. (1966). *The influence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ upon the hydration character of $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$* . Mag of Concrete Research, 18 :185.
- Fontanille, M. and Gnanou, Y. (2002). In Chimie et physico-chimie des polymères. DUNOD.
- Ford, J. and Mitchell, K. (1995). *Thermal analysis of gels and matrix tablets containing cellulose ethers*. Thermochimica Acta, 278 :329–345.
- Galtier, P. (1981). *Hydratation et réactivité des liants calciques : sulfate de calcium et aluminat monocalcique*. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Garrault, S. (1998). *Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d'hydratation des silicates tricalcique et dicalcique*. Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne.

- Garrault, S. and Nonat, A. (1999). *Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation*. Journal of Crystal Growth, 200(3-4) :565–574.
- Gartner, E. (1997). *A proposed mechanism for the growth of C-S-H during the hydration of tricalcium silicate*. Cement and Concrete Research, 27(5) :665–672.
- Glaus, M., VanLoon, L., Achatz, S., Chodura, A., and Fischer, K. (1999). *Degradation of cellulosic materials under the alkaline conditions of a cementitious repository for low and intermediate level radioactive waste Part I : Identification of degradation products*. Analytica Chimica Acta, 398(1) :111–122.
- Gmira, A. (2003). *Etude expérimentale et thermodynamique d'hydrates modèles du ciment*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans.
- Goto, T. (2006). *Influence des paramètres moléculaires du latex sur l'hydratation, la rhéologie et les propriétés mécaniques des composites ciment/latex*. Thèse de doctorat, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles.
- Govin, A. (2004). *Aspects physico-chimiques de l'interaction bois-ciment. Modification de l'hydratation du ciment par le bois*. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Greenberg, S. (1958). *The nature of the silicate species in sodium silicate solutions*. Journal of American Chemical Society, 80 :6508–6511.
- Hamid, S. (1981). *The crystal-structure of the 11-A natural tobermorite $Ca_{2.25}[Si_3O_{7.5}(OH)_{1.5}].1H_2O$* . Zeitschrift fur Kristallographie, 154 :189–198.
- Hoch, G., Chauhan, A., and Radke, C. (2003). *Permeability and diffusivity for water transport through hydrogel membranes*. Journal of Membrane Science, 214 :199–209.
- Hodges, K., Kester, W.E. and Wiederrich, D., and Grover, J. (1979). *Determination of Alkoxy Substitution in Cellulose Ethers by Zeisel-Gas Chromatography*. Analytical Chemistry, 51(13) :2172–2176.
- Jenni, A., Herwegh, M., Zurbriggen, R., Aberle, T., and Holzer, L. (2003). *Quantitative microstructure analysis of polymer-modified mortars*. Journal of Microscopy, 212 :186–196.
- Jenni, A., Holzer, L., Zurbriggen, R., and Herwegh, M. (2005). *Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars*. Cement and Concrete Research, 35 :35–50.
- Jolicœur, C. and Simard, M. (1998). *Chemical admixture-cement interactions : Phenomenology and physico-chemical concepts*. Cement and Concrete Composites, 20(2-3) :87–101.
- Jucker, B., Harms, H., Hug, S., and Zehnder, A. (1997). *Adsorption of bacterial surface polysaccharides on mineral oxides is mediated by hydrogen bonds*. Colloids and surface B : Biointerfaces, 9 :331–343.

- Khalid, M., Agnely, F., Yagoubi, N., Grossiord, J., and Couarraze, J. (2002). *Water state characterization, swelling behavior, thermal and mechanical properties of chitosan based networks*. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 15 :425–432.
- Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., and Wagenknecht, W. (1998). *Etherification of cellulose*. In Comprehensive Cellulose Chemistry, volume 2, pages 207–248. WILEY-VCH.
- Knill, C. and Kennedy, J. (2003). *Degradation of cellulose under alkaline conditions*. Carbohydrate Polymers, 51(3) :281–300.
- Krstulovic, R. and Dabic, P. (2000). *A conceptual model of the cement hydration process*. Cement and Concrete Research, 30(5) :693–698.
- Lagosz, A., Malolepszy, J., and Garraut, S. (2006). *Hydration of tricalcium aluminate in the presence of various amounts of calcium sulphite hemihydrate : conductivity tests*. Cement and Concrete Research, 36 :1016–1022.
- Lavoisier, A. (1768). *L'analyse du gypse*. Mém. Math. Phys, 5 :341.
- Le Châtelier, H. (1919). *Préface du traité de H. Salvetat sur les produits hydrauliques*. d'après l'article Et si Le Chatelier s'était trompé ? de H. Van Damme, Annales des ponts et chaussées 71, 30-41, 1994.
- Lecocq, X. (1993). *Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique et des caractéristiques de ses produits de réactions*. Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne.
- Lesniewska, E. (2005). *La mesure des forces interparticulaires : ciment et plâtre*. Ecole thématique Physique, Chimie et Mécanique des matériaux cimentaires, 2^{me} édition.
- Malatrait, M. (1992). *Propriétés hydriques du mortier pour enduits de façades en relation avec sa structure poreuse, mise en oeuvre, durabilité*. Thèse de doctorat de l'INP de Toulouse.
- McCrystal, C., Ford, J., He, R., Craig, D., and Rajabi-Siahboomi, A. (2002). *Characterisation of water behaviour in cellulose ether polymers using low frequency dielectric spectroscopy*. International Journal of Pharmaceutics, 243 :57–69.
- Merlin, F. (2002). *Interactions organo-minérales dans les milieux cimentaires*. Rapport d'étude ESPCI-CSTB.
- Michailova, V., Titeva, S., Kotsilkova, R., Krusteva, E., and Minkov, E. (2001). *Influence of hydrogel structure on the processes of water penetration and drug release from mixed HPMC/thermally pregelatinized waxy maize starch hydrophilic matrices*. International Journal of Pharmaceutics, 222 :7–17.
- Michaëlis, W. (1909). Kolloid Z., 5 :9.

- Milestone, N. (1979). *hydration of tricalcium silicate in the presence of lignosulfonates, glucose and sodium gluconate*. Journal of American Ceramic Society, 62 :321–324.
- Minard, H. (2003). *Etude intégrée des processus d'hydratation, de coagulation, de rigidification et de prise pour un système C_3S - C_3A - sulfates - alcalins*. Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne.
- Ménétrier, D. (1977). *Contribution à l'étude cinétique de la période initiale d'hydratation du silicate tricalcique $3CaO, SiO_2$ constituant principal du ciment Portland*. Thèse d'état, Université de Dijon.
- Moore, A. and Taylor, H. (1970). *Crystal structure of ettringite*. Acta Crystallogr., B26 :386–393.
- Mueller, I., Bosbach, D., Putnis, A., Schmitt, B., Bosbach, D., and Weyer, H. (2005). *Early hydration processes of Portland cement in presence of cellulose ethers*. Proceeding 1 Congresso Nacional de Argamassas de Construcao, Lisbonne.
- Nicoleau, L. (2004). *Interactions physico-chimiques entre le latex et les phases minérales constituant le ciment au cours de l'hydratation*. Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne.
- Niemelä, K. (1990). *Conversion of xylan, starch, and chitin into carboxylic acids by treatment with alkali*. Carbohydrate Research, 204 :37–49.
- Nonat, A. (2004). *The structure and stoichiometry of C-S-H*. Cement and Concrete Research, 34 :1521–1528.
- Nonat, A., Mutin, J., Lecoq, X., and Jiang, S. (1997). *Physico-chemical parameters determining hydration and particle interactions during the setting of silicate cements*. Solid State Ionics, 101 :923–930.
- Ohama, Y. (1998). *Polymer-based admixtures*. Cement and Concrete Composites, 20(2-3) :189–212.
- Parra-Denis, E. (2005). *Rupture intermétalliques dans les alliages légers : amélioration de la formabilité et de l'aspect de tôles laminées par analyse morphologique 3D*. Rapport d'activité scientifique, Projet région Rhône-Alpes, Thématique matériaux, ref 03 01452201.
- Parra-Denis, E., Ducottet, C., and Jeulin, D. (2005). *3D image analysis of intermetallic inclusions*. Proceeding of the 9th European Congress on Stereology and Image Analysis and 7th STERMA International Conference on Stereology and Image Analysis in Materials Science.
- Pawlik, M. (2005). *Polymeric dispersants for coal-water slurries*. Colloids and Surfaces A : physicochemical and engineering aspects, 266 :82–90.
- Perrin, S., Pijolat, M., Valdivieso, F., and Soustelle, M. (2001). *Kinetic study of the effect of a sudden change in temperature during the reduction of U_3O_8 into UO_2 by hydrogen*. Solid State Ionics, 141 :109–115.
- Peschard, A. (2003). *Aspects physico-chimiques de l'interaction ciment-polysaccharides dans les enduits*. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

- Peschard, A., Govin, A., Fredon, E., Grosseau, P., and Fantozzi, G. (2004a). *Influence of polysaccharides on cement hydration*. Euro Ceramics VIII, Pts 1-3, 264-268 :2141–2144.
- Peschard, A., Govin, A., Grosseau, P., Guilhot, B., and Guyonnet, R. (2004b). *Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages*. Cement and Concrete Research, 34 :2153–2158.
- Peschard, A., Govin, A., Pourchez, J., Fredon, E., Bertrand, L., Maximilien, S., and Guilhot, B. (2006). *Effect of polysaccharides on the hydration of cement suspension*. Journal of the European Ceramic Society, 8 :1439–1445.
- Plassard, C. (2005). *Etude fondamentale des mécanismes à l'origine de la cohésion des nanoparticules de silicates de calcium hydratés par microscopie à force atomique*. Thèse de doctorat, Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne.
- Pourchez, J., Govin, A., Grosseau, P., Guyonnet, R., Guilhot, B., and Ruot, B. (2006a). *Alkaline stability of cellulose ethers and impact of their degradation products on cement hydration*. Cement and Concrete Research, 7 :1252–1256.
- Pourchez, J., Grosseau, P., Guyonnet, R., and Ruot, B. (2006b). *HEC influence on cement hydration measured by conductometry*. Cement and Concrete Research, 36 :1777–1780.
- Pourchez, J., Peschard, A., Grosseau, P., Guyonnet, R., Guilhot, B., and Vallée, F. (2006c). *HPMC and HEMC influence on cement hydration*. Cement and Concrete Research, 36 :288–294.
- Pourchez, J., Peschard, A., Grosseau, P., Guyonnet, R., Guilhot, B., and Vallee, F. (2004). *Specific action of some polysaccharides on cement and mortar hydration*. Proceeding of the 11th International Congress on Polymers in Concrete, pages 563–568.
- Pourchez, J., Valdivieso, F., Grosseau, P., Guyonnet, R., and Guilhot, B. (2006d). *Kinetic modelling of the thermal decomposition of ettringite into metaettringite*. Cement and Concrete Research, 36 :2054–2060.
- Princigallo, A., Lura, P., van Breugel, K., and Levita, G. (2003). *Early development of properties in a cement paste : A numerical and experimental study*. Cement and Concrete Research, 33(7) :1013–1020.
- Ramachadran, V. and Lowery, M. (1992). *Conduction calorimetric investigation of the effects of retarders on the hydration of Portland cement*. Thermochimica Acta, 195 :373–387.
- Renaud, M., Belgacem, M., and Rinaudo, M. (2005). *Rheological behaviour of polysaccharide aqueous solutions*. Polymer.
- Richardson, S. and Gorton, L. (2003). *Characterisation of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives*. Analytica Chimica Acta, 497(1-2) :27–65.

- RILEM, MMH, C. ., and 3, T. G. (1977). *The hydration of tricalcium silicate*. Rev Matériaux et Construction, 102(17) :457–468.
- Sauvat, N., Sell, R., Mougél, E., and Zoulalian, A. (1999). *A study of ordinary Portland cement hydration with wood by isothermal calorimetry*. Holzforschung, 53(1) :104–108.
- Schmitt, N. and al. (2000). *Coupling between kinetics of dehydration, physical and mechanical behaviour for high alumina castable*. Cement and Concrete Research, 30(10) :1597–1607.
- Schubert, J. and Lindenbaum, A. (1952). *Stability of alkaline earth-organic acid complexes measured by ion exchange*. Journal of American Chemical Society, 74 :3529–3532.
- Schwarz, W., Sujata, K., Jennings, H., Gerdes, A., and Wittman, F. (1997). *Chemically modified hydration of Portland cement and its implication for the kinetics of the hydration of ordinary Portland cement*. Proceedings of the 2nd International RILEM Symposium, pages 235–253.
- SE-Tylose (2003). *Bestimmung der Veretherung von nicht modifizierten MHEC-MHPC Marken mittels NIR-Spektroskopie*. Qualitätssicherung Alkylose Prüfverfahren-Nr.10902.
- Sharp, J. (1966). Journal of American Ceramic Society, 49 :379.
- Silva, D., Roman, H., and Gleize, P. (2002). *Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement*. Cement and Concrete Research, 32(9) :1383–1390.
- Silva, D., Roman, H., and John, V. (2004). *Effects of EVA and HEC polymers on the Portland cement hydration*. Proceeding of the 11th International Congress on Polymers in Concrete, pages 91–97.
- Soustelle, M., Guilhot, B., Fournier, A., Murat, M., and Negro, A. (1985). *Application des propriétés thermodynamiques du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à l'hydratation des ciments alumineux*. Cement and Concrete Research, 15 :655–661.
- Soustelle, M. and Pijolat, M. (1997). *Experimental methods useful in the kinetic modelling of heterogeneous reactions*. Solid State Ionics, 95(1-2) :33–40.
- Stumm, W. (1997). *Reactivity at the mineral-water interface : dissolution and inhibition*. Colloids and Surfaces Section A : physicochemical and engineering aspects, 120 :143–166.
- Tadros, M., Skalny, J., and Kalyoncu, R. (1976). *Early hydration of tricalcium silicate*. Journal of American Ceramic Society, 59 :344–347.
- Taylor, H. (1997). Cement chemistry. Telford, New York.
- Thomas, N. and Birchall, J. (1983). *The retarding action of sugars on cement hydration*. Cement and Concrete Research, 13 :830–842.

- Urbani, A. and Warne, T. (2005). *A colorimetric determination for glycosidic and bile salt-based detergents : applications in menbrane protein research*. Analytical Biochemistry, 336 :117–124.
- Venuat, M. (1984). *Adjuvants et traitements*. Techniques modernes d'amélioration des ouvrages en béton.
- Vivian, H. and Taplin, J. (1962). *Some chemical additions and admixtures in cement paste and concrete*. Proceeding of the 4th International Symposium on the Chemistry of Cements, VII-1 :909–926.
- Wang, J. (2006). *Mechanisms of ethyl(hydroxyethyl)cellulose-solid interaction : influence of hydrophobic modification*. Journal of colloid and interface science, 293 :322–332.
- Wang, J. and Somasundaran, P. (2005). *Adsorption and conformation of carboxymethyl cellulose at solid-liquid interfaces using spectroscopic, AFM and allied techniques*. Journal of colloid and interface science, 291 :75–83.
- Weyer, H., Müller, I., Schmitt, B., Bosbach, D., and Putnis, A. (2005). *Time-resolved monitoring of cement hydration : Influence of cellulose ethers on hydration kinetics*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 238 :102–106.
- Whistler, R. and Bemiller, J. (1958). *Alkaline degradation of polysaccharides*. Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, 13 :289–329.
- Young, J. (1968). *The influence of sugar on the hydration of tricalcium aluminate*. Proccedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, II :256–267.
- Young, J. (1972). *A review of the mechanism of set retardation in Portland cement pastes containing organic admixtures*. Cement and Concrete Research, 2 :415–433.
- Zhou, Q. and Glasser, F. (2001). *Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at $T < 120$ degrees C*. Cement and Concrete Research, 31(9) :1333–1339.
- Zhou, Q., Lachowski, E., and Glasser, F. (2004). *Metaettringite, a decomposition product of ettringite*. Cement and Concrete Research, 34(4) :703–710.

ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE SAINT-ÉTIENNE

N° d'ordre : 419 GP

NAME : Jérémie POURCHEZ

SPECIALITY : Process Engineering

TITLE : Physico-chemical interactions between cement and cellulose ethers

KEYWORDS :

Cellulose ethers, cement, hydration kinetics, water retention.

ABSTRACT :

Cellulose ethers are of universal use in factory-made mortars, though their influences on mortar properties at a molecular scale are poorly understood. Especially, a main issue deals with the control of secondary effects generated by these admixtures such as cement hydration retardation. In this frame, a study of the impact of cellulose ethers molecule parameters on cement hydration was carried out. Low influence of molecular weight was observed. On the contrary, our results emphasize that the substitution degree appears as the key parameter of the hydration delay mechanism. Moreover, cellulose ethers are very stable in alkaline media. We also show that the ability of cellulose ethers to complex calcium ions is negligible. Degradation of cellulose ethers and its impact on the cement hydration kinetics does not seem to be significant. Finally, a minor impact of cellulose ethers on the dissolution of anhydrous phases was observed. On the contrary, adsorption and conductometric experiments show a great influence of these admixtures on the nucleation-growth processes of calcium-aluminate hydrate, C-S-H and portlandite.

ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE SAINT-ÉTIENNE

N° d'ordre : 419 GP

NOM : Jérémie POURCHEZ

SPÉCIALITÉ : Génie des Procédés

TITRE : Aspects physico-chimiques de l'interaction des éthers de cellulose
avec la matrice cimentaire

MOTS CLÉS :

Éthers de cellulose, ciment, cinétique d'hydratation, rétention d'eau.

RÉSUMÉ :

Les éthers de cellulose sont systématiquement introduits dans les formulations des mortiers industriels. Les conséquences macroscopiques de ces adjuvants sur la réaction d'hydratation du ciment sont parfaitement connues, mais elles n'en restent pas moins inexplicables. Ce projet a été initié afin d'accroître notre compréhension des interactions organo-minérales intervenant dans les mortiers. Pour ce faire, le mode d'action de l'éther de cellulose sur la cinétique d'hydratation du ciment a été élucidé. Contrairement à la masse moléculaire du polymère, le degré de substitution des groupements greffés sur la molécule est le paramètre clef. En outre, les éthers de cellulose apparaissent très stables en milieu alcalin. Ainsi, les produits de dégradation de type carboxylate sont en trop faible concentration pour induire le retard d'hydratation constaté. Finalement, il apparaît que les éthers de cellulose ont un impact mineur sur la dissolution des différentes phases anhydres. Au contraire, ces adjuvants présentent un effet important sur la germination-croissance de certains hydrates comme les hydroaluminates de calcium, l'hydrosilicate de calcium et la portlandite.